

PUBLICATION OF UNEXAMINED PATENT APPLICATION

JP-A HEI 8-337726

Application No. JP-B HEI 7-147934

Date of Application June 14 1995

5 Applicant Kao K.K.

Inventors Yasunori Hosokawa et al.

Representative Osamu Hatori (& another person)

[Title of the Invention] Super absorbent resin and
absorbent article

10 [Abstract]

[Object] The Provision of a super absorbent rein
generously fit for thinning an absorbent article not only
excelling in the property of absorbing body fluids (urine,
menstruation, perspiration, etc.) but also yielding hardly
15 to decomposition·degradation even in a state induced by
absorbing body fluid and an absorbent article using the resin.

[Construction] The super absorbent resin of this
invention is characterized by fulfilling the following
necessary conditions (1) - (3).

20 (1) The amount of water absorption determined by the
method of centrifugal dehydration after swelling for 30
minutes in physiological saline water is not less than 35
g/g.

(2) The amount of soluble polymer determined after
25 swelling for 15 hours in physiological saline water is not
more than 20 weight % based on the amount of super absorbent
resin.

(3) The amount of soluble polymer determined after
swelling for 15 hours in physiological saline water having
30 dissolved therein 0.05 weight % of sodium L-ascorbate is not
more than 20 weight % based on the amount of super absorbent
resin.

[Scope of Claim for A Patent]

[Claim 1] A super absorbent resin characterized by
5 fulfilling the following necessary conditions (1) - (3).

(1) The amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration after swelling for 30 minutes in physiological saline water is not less than 35 g/g.

10 (2) The amount of soluble polymer determined after swelling for 15 hours in physiological saline water is not more than 20 weight % based on the amount of super absorbent resin.

(3) The amount of soluble polymer determined after
15 swelling for 15 hours in physiological saline water having dissolved therein 0.05 weight % of sodium L-ascorbate is not more than 20 weight % based on the amount of super absorbent resin.

[Claim 2] A super absorbent resin according to claim
20 1 which fulfills the following necessary condition (1)' in the place of the necessary condition (1) mentioned above,

(1)' The amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration after swelling for 30 minutes in physiological saline water is not less than 40
25 g/g.

[Claim 3] A super absorbent resin according to claim 1 or 2 which fulfills the following necessary conditions (2)' and (3)' in the place of the necessary conditions (1) and (2) mentioned above,

30 (2)' The amount of soluble polymer determined after swelling for 15 hours in physiological saline water is not more than 10 weight % based on the amount of super absorbent

resin.

(3)' The amount of soluble polymer determined after swelling for 15 hours in physiological saline water having dissolved therein 0.05 weight % of sodium L-ascorbate is not more than 10 weight % based on the amount of super absorbent resin.

[Claim 4] A super absorbent resin according to any of claims 1 -3 which contain substantially no reducing compound.

[Claim 5] A super absorbent resin according to any of claims 1 - 4 which contain substantially no radical chain inhibitor.

[Claim 6] An absorbent article using a super absorbent resin set forth in any of claims 1 - 5

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of Utilization in Industry] This invention relates to a super absorbent resin and particularly to a super absorbent resin suitable for such absorbent articles as disposable diapers for infants, adults, or patients with incontinence or sanitary napkins for women. More specifically, this invention relates to a super absorbent resin generously fit for thinning an absorbent article not only excelling in the property of absorbing body fluids (urine, menstruation, perspiration, etc.) but also yielding hardly to decomposition·degradation even in a state induced by absorbing body fluid and further relates to an absorbent article using the resin.

[0002]

[Prior Art and Problem to be Solved by the Invention]
As the absorbers in such absorbent articles as disposable diapers for infants, adults, or patients with incontinence or sanitary napkins for women, the resulting products by

compounding such fibrous materials as cotton, pulp, and paper with a super absorbent resin have been used in recent years.

[0003] Recently, from the viewpoint of ease of use, portability, and advance of efficiency of distribution etc.,

5 efforts are being directed toward thinning absorbent articles such as disposable diapers for infants, adults, and patients with incontinence and sanitary napkins as well. For this purpose, the absorbers need compactification. For the purpose of compactifying an absorber, it is preferable to

10 decrease the pulp usage and increase the content of a super absorbent resin. Numerous absorbent articles which answer this description have been placed on the market. When the absorbent articles are directed toward further compaction or further decrease of cost, however, it is preferable to

15 decrease the usage of the super absorbent resin even if only slightly. For the purpose of keeping the performance of absorber at a high level even if the usage of the super absorbent resin decreases, it is necessary to increase the amount of saturated water absorption and the amount of water absorption after centrifugal dehydration per unit weight of the super
20 absorbent resin.

[0004] As a prescription for increasing the amount of saturated water absorption by super absorbent resin and the amount of water absorption after centrifugal dehydration,

25 the act of decreasing the amount of cross-linking agent is generally considered. An undue decrease of the amount of a cross-linking agent, however, entails the problem that the capacity of the super absorbent resin to retain body fluid is inevitably lowered when the body fluid contacts the super
30 absorbent resin and exposes this resin to degradation and decomposition.

[0005] This invention, therefore, has for an object

thereof the provision of a super absorbent resin generously
fit for thinning an absorbent article which not only excels
in the property of absorbing body fluids (urine, menstruation,
perspiration, etc.) but also yields hardly to
5 decomposition-degradation even in a state induced by
absorbing body fluid and an absorbent article using the resin.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The present inventors
have repeated a diligent study with a view to accomplishing
10 the object mentioned above, consequently discovered that a
super absorbent resin fulfilling specific necessary
conditions and an absorbent article using it are capable of
permitting accomplishment of the object, and perfected this
invention.

15 [0007] Specifically, this invention is directed toward
providing a super absorbent resin which is characterized by
fulfilling the following necessary conditions (1) - (3).

(1) The amount of water absorption determined by the
method of centrifugal dehydration after swelling for 30
20 minutes in physiological saline water is not less than 35
g/g.

(2) The amount of soluble polymer determined after
swelling for 15 hours in physiological saline water is not
more than 20 weight % based on the amount of super absorbent
25 resin.

(3) The amount of soluble polymer determined after
swelling for 15 hours in physiological saline water having
dissolved therein 0.05 weight % of sodium L-ascorbate is not
more than 20 weight % based on the amount of super absorbent
30 resin.

[0008] this invention is further directed toward
providing an absorbent article using the super absorbent resin

described above.

[0009] Now, the super absorbent resin and the absorbent article of this invention will be severally described in detail below.

5 [0010] [Super absorbent resin] First, the super absorbent resin of this invention will be described. While the super absorbent resin of this invention fulfills the foregoing necessary conditions (1) - (3) as described above, it preferably fulfills the following necessary condition (1)' 10 in the place of the foregoing necessary condition (1).

(1)' The amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration after swelling for 30 minutes in physical saline water is not less than 40 g/g.

15 [0011] More preferably, the super absorbent resin of this invention fulfills the following necessary conditions (2)' and (3)' in the place of the foregoing necessary conditions (2) and (3) in addition to fulfilling the foregoing necessary condition (1) or (1)'.

20 (2)' The amount of soluble polymer determined after swelling for 15 hours in physiological saline water is not more than 10 weight % based on the amount of super absorbent resin.

25 (3)' The amount of soluble polymer determined after swelling for 15 hours in physiological saline water having dissolved therein 0.05 weight % of sodium L-ascorbate is not more than 10 weight % based on the amount of super absorbent resin.

30 [0012] The foregoing necessary conditions (1) - (3) will be severally described. First, the foregoing necessary condition (1) consists in the fact that the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration after swelling for 30 minutes in physiological

saline water is not less than 35 g/g. In the super absorbent resin heretofore used for the absorber in such absorbent articles as disposable diapers intended for infants, adults, and patients with incontinence and sanitary napkins, the amount of water absorption generally found by the method of centrifugal dehydration is 30 g/g or less in most cases. The absorbent articles using an absorbent resin having the amount of water absorption value determined by the method of centrifugal dehydration, which is less than 35 g/g, however, are incapable of decreasing a thickness to a desired level by this invention. In this invention, therefore, the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is specified to be not less than 35 g/g.

[0013] Then, the foregoing necessary condition (2) consists in the fact that the amount of soluble polymer after swelling for 15 hours in physiological saline water is not more than 20 weight % based on the amount of the super absorbent resin. When an absorbent article such as a sanitary napkin allows the presence of a super absorbent resin whose amount of soluble polymer exceeds 20 weight %, it induces stickiness on absorbing water and becomes deficient in the property of retaining liquid. In this invention, therefore, the amount of soluble polymer mentioned above is specified to be not more than 20 weight % based on the amount of the super absorbent resin.

[0014] The foregoing necessary condition (3) consists in the fact that the amount of soluble polymer after swelling for 15 hours in physiological saline water having 0.05 weight % of sodium L-ascorbate dissolved therein is not more than 20 weight %. When an absorbent article using a super absorbent resin whose amount of soluble polymer exceeds 20 weight % is put to use actually, the absorbent article tends to be

degraded and decomposed over time as the super absorbent resin absorbs body fluid. In this invention, therefore, the amount of soluble polymer is specified to be not more than 20 weight % based on the amount of the super absorbent resin.

5 [0015] The basic structure of the super absorbent resin of this invention has ,for example, but are not limited to, cross-linked polyacrylates, cross-linked poly(vinyl alcohol/acrylate) copolymers, cross-linked starch-acrylate graft copolymers, partially cross-linked macromolecular
10 compounds incorporating a carboxyl group or a salt thereof like cross-linked polyvinyl alcohol-polymaleic anhydride graft copolymers, and partially cross-linked polysaccharides such as cross-linked carboxymethyl cellulose salts. Particularly from the view point of the absorption property,
15 it is preferable to use cross-linked polyacrylates or cross-linked starch-acrylate graft copolymers and especially, cross-linked polyacrylates. Generally, preferably 40 - 90 mol%, and more preferably 50 - 90 mol%, of the carboxyl groups contained in these polymers and copolymers have their hydrogen
20 atoms substituted with alkali metals. Incidentally, these super absorbent resins may be used either singly or in the form of a combination of two or more members.

 [0016] The super absorbent resins which have a carboxyl group and/or a carboxylate group in the constitutional units
25 thereof are generally water-soluble vinyl monomers such as, for example, polymers or copolymers of acrylic acid or alkali metal salts of acrylic acid. Polyacrylic acid and salts thereof and polymethacrylic acid and salts thereof may be cited as concrete examples. As the salts of polyacrylic acid
30 and the salts of polymethacrylic acid, sodium salts and potassium salts can be preferably used. Then, the copolymers obtained by copolymerizing acrylic acid or methacrylic acid

with such comonomers as maleic acid, itaconic acid, acrylamide, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid, 2-(meth)acryloyl ethane sulfonic acid, 2-hydroxyethyl(meth)acrylate, or styrene sulfonic acid in a range in which the performance of super absorbent resin is not degraded can be preferably used in this invention. When an acrylic acid polymer is neutralized and converted into a corresponding salt, the degree of neutralization of the acrylic acid polymer is preferred to be 40 - 90 mol% as mentioned above and more preferably to be 50 - 90 mol% from the view point of absorption properties and cost.

[0017] The water-soluble vinyl monomers and the like are preferred to be prepared in the form of an aqueous solution when they are subjected to polymerization. In this case, the concentration of the aqueous solution is preferably 25 - 70 weight %, more preferably 35 - 65 weight %, and still more preferably 40 - 60 weight %. If the concentration falls short of 25 weight %, though the aforementioned necessary condition (1) of this invention that the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is not less than 35 g/g can be easily accomplished, the shortage will possibly result in unduly increasing the amount of soluble polymer after the swelling in physiological saline water. Conversely, if the concentration exceeds 70 weight %, the excess will possibly result in inducing deposition of the water-soluble vinyl monomer mentioned above. Thus, the concentration is preferred to be in the range mentioned above.

[0018] In order that the super absorbent resin of this invention may fulfill the aforementioned necessary conditions (1) and (2), the kind and amount of the initiator and the kind, amount, and time of addition of the cross-linking agent for producing the super absorbent resin constitute important

factors. Now, these factors will be described in detail herein below.

[0019] As the polymerization initiator mentioned above, generally radical initiators are used. As concrete examples

5 of these radical initiators, ketone peroxides such as methyl ethyl ketone peroxide and methyl isobutyl ketone peroxide; dialkyl peroxides such as di-tert-butyl peroxide and tert-butyl cumyl peroxide; alkyl peresters such as tert-butyl peracetate, tert-butyl perisobutylate, and tert-butyl

10 pivalate; hydroperoxides such as tert-butyl hydroperoxide and cumene hydroperoxide; persulfates such as hydrogen peroxide, potassium persulfate, and ammonium persulfate; perchlorates such as potassium perchlorate and sodium perchlorate; halogen acid salts such as potassium chlorate

15 and potassium bromate; and azo compounds such as 2-(carbamoylazo)-isobutyronitrile, 2-azobis(N,N'-dimethylene isobutyl amidine) dihydrochloride, 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis(N,N'-dimethylene isobutylamidine), 4,4'-azobis(4-cyanopentanoic acid),

20 azobis-isobutyronitrile, 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethyl valeronitrile), (1-phenylethyl)-azodiphenyl methane, dimethyl-2,2'-azobisisobutylate,

25 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 1,1'-azobis(1-cyclohexane carbonitrile), 2,2'-azobis(2,4,4'-trimethylpentane), 2-phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxy-valeronitrile, and 2,2'-azobis(2-methylpropane) may be cited. These radical

30 initiators may be used either singly or as a mixture of two or more members. Further, initiators formed by combining sulfites or these radical initiators with reducing agents

such as L-ascorbic acid ferrous salts may be used as redox initiators.

[0020] Among other polymerization initiators enumerated above, persulfates such as potassium persulfate and ammonium persulfate; and 2, 2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride are particularly advantageously used. Though the amounts of the added polymerization initiators depend on their kinds, generally they are preferably 0.01 - 1 weight %, more preferably 0.02 - 0.6 weight %, and still more preferably 0.03 - 0.4 weight % based on the amount of the water-soluble vinyl monomer mentioned above. If the amount of addition falls short of 0.01 weight %, the shortage will result in increasing the residual unaltered monomer. Conversely, if the amount exceeds 1 weight %, the excess will cause a result that it is difficult to fulfill the aforementioned necessary condition (1) of this invention whose amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is not less than 35 g/g. Thus, the amount of addition is preferred to be in the range mentioned above. When a peroxide and a persulfate are particularly used among other polymerization initiators mentioned above, the polymerization entails a cross-linking reaction. When the amounts of their additions are unduly large, the cross-linking reaction proceeds excessively and obstructs the fulfillment of the aforementioned necessary condition (1) that the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is not less than 35 g/g. When the peroxide and the persulfate are used, therefore, the amounts thereof to be added are preferred to be decreased to 0.03 - 0.4 weight % based on the amount of the water-soluble vinyl. Incidentally, the method for adding the polymerization initiator to the reaction system is not limited; it is generally preferable

to have the polymerization initiator added in advance to the aqueous solution of the water-soluble vinyl monomer mentioned above.

[0021] When the super absorbent resin of this invention is produced, the cross-linking agent known to the public can be added to the reaction system before, during, or after the polymerization. Now, the cross-linking agent of this sort will be described below.

[0022] As concrete examples of the cross-linking agent mentioned above, polyallyl compounds such as N,N'-diallyl acrylamide, diallyl amine, diallyl methacrylate, diallyl phthalate, diallyl malate, diallyl terephthalate, triallyl cyanurate, and triallyl phosphate; polyvinyl compounds such as divinyl benzene, N,N-methylene bisacrylamide, ethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, polyethyleneglycol dimethacrylate, and glycerin trimethacrylate; polyglycidyl ethers such as ethylene glycol glycidyl, polyethylene glycol diglycidyl ether, and polyglycerin polyglycidyl ether; haloepoxy compounds such as epichlorohydrin and α -methyl chlorohydrin; polyaldehydes such as glutaraldehyde and glyoxal; polyols such as glycerin; polyamines such as ethylene diamine; hydroxy vinyl compounds such as 2-hydroxyethyl methacrylate; and inorganic metal salts and organic metal salts capable of producing polyvalent ions such as calcium, magnesium, zinc, and aluminum may be cited. Though the amount of the cross-linking agent added may be properly adjusted in conformity with the desired property of the finally produced polymer, it is generally selected preferably in the range of 0.001 - 1 weight %, more preferably in the range of 0.005 - 0.5 weight %, and still more preferably in the range of 0.01 - 0.2 weight %, based on the weight of the formed polymer.

For the purpose of fulfilling the aforementioned necessary condition (1) of this invention that the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is not less than 35 g/g, the amount of the cross-linking agent added is required to be decreased as compared with the absorbent resin whose amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is not more than 30 g/g. In the case of this invention, the amount falling in the range mentioned above is preferably used. If the amount of addition mentioned above falls short of 0.001 weight %, the shortage will result in increasing the amount of soluble polymer after the swelling in physiological saline water and failing to fulfill the aforementioned necessary condition (2) of this invention. Conversely, if this amount exceeds 1 weight %, the excess will often result in causing the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration to fall short of 35 g/g and failing to fulfill the aforementioned necessary condition (1) of this invention. Thus, the amount is preferred to fall in the range mentioned above.

[0023] When a cross-linking agent other than polyvinyl compounds, particularly among other cross-linking agents enumerated above, is used, the cross-linkage may be carried out after polymerization. In this case, the polymerization is preferred to be followed by the control of the water content of the formed polymer and the addition of the cross-linking agent. While the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is varied by the water content in the polymer during the addition of the cross-linking agent, the optimum water content in this invention is decided in view of the conformity with the cross-linking agent. That is, for the purpose of accomplishing the condition that the

amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration is not less than 35 g/g, it is preferable to use the cross-linking agent in a small amount where the water content is high or in a large amount where
5 the water content is low.

[0024] As the method for producing the super absorbent rein of this invention, Any of the publicly known methods such as reversed-phase suspension polymerization, aqueous solution polymerization, stationary polymerization, and
10 spray polymerization. The reversed-phase suspension polymerization is used most favorably for the purpose of decreasing the amount of soluble polymer.

[0025] According to the reversed-phase suspension polymerization, the conditions for the reversed-phase
15 suspension polymerization , but are not limited to, this polymerization is implemented preferably in the presence of a dispersing agent by using a hydrophobic organic solvent which is inactive in polymerization and an aqueous solution of the water-soluble vinyl monomer mentioned above. The
20 organic solvent and the dispersing agent will be specifically described herein below.

[0026] According to the organic solvent mentioned above, this organic solvent is preferred to be a hydrophobic organic solvent which is inactive in polymerization. As concrete
25 examples of the organic solvent of this sort, aliphatic hydrocarbons such as n-pentane, cyclopentane, n-hexane, cyclohexane, n-pentane, n-heptane, and methyl cyclohexane; aromatic hydrocarbons such as benzene and toluene; aliphatic alcohols of carbon atom numbers of 4 - 6 such as n-butyl alcohol
30 and n-amyl alcohol; aliphatic ketones such as methylethyl ketone; and aliphatic esters such as ethyl acetate may be cited. These organic solvents may be used either singly or

in the form of a mixture of two or more members. This organic solvent is preferred to be used in an amount of 50 - 500 weight % based on the amount of the aqueous solution of water-soluble vinyl monomer mentioned above.

5 [0027] When the aforementioned organic solvent is used, an amphipathic solvent may be added in an amount not exceeding the amount (weight) of the aforementioned organic solvent. As concrete examples of the amphipathic solvent, alcohols such as methanol, ethanol, propanol, and 2-propanol; ketones
10 such as acetone; and ethers such as tetrahydrofuran and dioxane may be cited.

 [0028] Now, the aforementioned dispersing agent which is used in conjunction with the aforementioned organic solvent will be explained below. As concrete examples of the
15 aforementioned dispersing agent, sorbitan fatty acid esters such as sorbitan monostearate, sorbitan monolaurate, and polyoxymethylene sorbitan monolate; cationic and amphoteric surfactants such as trimethyl stearyl ammonium chloride and carboxymethyl dimethyl cetyl ammonium; anionic surfactants
20 such as polyoxyethylene dodecyl ether sulfuric acid ester sodium salt and dodecyl ether sulfuric acid ester sodium salt; glycoside compounds such as alkyl glycosides; cellulose esters such as ethyl cellulose and benzyl cellulose; cellulose esters such as cellulose acetate, cellulose butylate, and
25 cellulose acetate butyrate; and macromolecular dispersing agents such as maleated polyethylene, maleated α -olefins, and styrene-dimethyl aminoethyl methacrylate quaternary salt may be cited. These dispersing agents may be used either singly or in the form of a mixture of two or more members.

30 [0029] The main means for enabling the super absorbent resin of this invention to fulfill the aforementioned necessary conditions (1) and (2) is as described above. While

any method may be used for enabling the super absorbent resin of this invention to fulfill the aforementioned necessary condition (3), it is effective to perform at least one of the following methods ① - ④.

5 [0030] Method ① "A method which consists in adding a chelating compound to the super absorbent resin during or after the step for polymerizing the super absorbent resin"

10 [0031] As concrete examples of the aforementioned "chelating compound," have, but are not limited to, polyvalent carboxylic acid derivatives, hydroxy carbonic acid derivatives, imino-diacetic acid derivatives, organic acid amide derivatives, N-acylated amino acid derivatives, phosphoric ester derivatives, phosphonic acid derivatives, and polyvalent phosphonic acid derivatives, and alkali metal salts and alkaline-earth metal salts thereof may be cited.

15 [0032] According to the foregoing various kinds of chelating compounds, as concrete examples of the aforementioned polyvalent carboxylic acid, alkyl malonic acids, alkenyl malonic acids, and salts thereof may be cited.

20 As concrete examples of the aforementioned hydroxy carboxylic acid derivatives, monoalkyl esters of citric acid, monoalkenyl esters of citric acid, and salts thereof may be cited. As concrete examples of the aforementioned imino-diacetic acid derivatives, N-alkyl-N'-carboxymethyl aspartic acids and N-alkenyl-N'-carboxymethyl aspartic acids and salts thereof may be cited. As concrete examples of the aforementioned organic acid amide derivatives, citric acid monoalkyl amides and citric acid monoalkenyl amides and salts thereof may be cited. As concrete examples of the

25 aforementioned N-acylated amino acid derivatives, N-acylated glutamic acid and N-acylated aspartic acid and salts thereof may be cited. As concrete examples of the aforementioned

30

phosphoric ester derivatives, monoalkyl phosphoric esters and monoalkenyl phosphoric esters and salts thereof may be cited. As concrete examples of the aforementioned phosphoric acid derivatives, alkyl phosphoric acids and alkenyl phosphonic acids and salts and phenyl phosphoric acids and salts thereof may be cited. Then, as concrete examples of the aforementioned polyvalent phosphoric acid derivatives, alkylene bis(nitrodimethylene) tetrakisphosphonic acid and salts thereof may be cited.

10 [0033] Further, as the chelating compound mentioned above, β -diketone derivatives and tropolone derivatives can also be preferably used.

15 [0034] According to the aforementioned β -diketone derivatives, as concrete examples of these β -diketone derivatives, have, but are not limited to, compounds as acetyl acetone, benzoyl acetone, dibenzoyl methane, furoyl acetone, benzoyl furoyl methane, 4-hydroxy-benzoyl acetone, 4-hydroxy-benzoyl methane-tert-butyl ketone, and 4-hydroxy-4'-hydroxy-dibenzoyl methane may be cited. Among
20 other β -diketone derivatives enumerated above, acetyl acetone, 4-hydroxy-benzoyl acetone, and 4-hydroxybenzoyl methane-tert-butyl ketone are particularly advantageously used. Among formula described above, 4-hydroxy-benzoyl acetone and 4-hydroxy-benzoyl methane-tert-butyl ketone are
25 preferably used.

30 [0035] According to the aforementioned tropolone derivatives, the concrete examples of these tropolone derivatives, have, but are not limited to, tropolone, β -thujaplicin, γ -thujaplicin, β -dolabrin, and 6-isopropyltropolone-4-methyl carboxylate and sodium salts and potassium salts thereof may be cited. Among other tropolone derivatives enumerated above, β -thujaplicin and

γ-thujaplicin are preferably used. Especially, β-thujaplicin has been added/used as a perfume basis for hair-growth medicine, hair growth tonic, toothpaste, perfume, bath liquid, shampoo, and rinse. It is favorable to be used because it is an biologically safe compound.

[0036] Incidentally, as the tropolone derivatives mentioned above, their synthetic products or semi-synthetic products may be used or natural product of white-cedar leaf oil or cypress leaf oil which comprise tropolone derivative may be used directly or in purified form.

[0037] The various kinds of chelating compounds enumerated above may be used either singly or in the form of a mixture of two or more members.

[0038] The effective amount of addition of such a chelating compound depends on the kind of chelating compound and the property of the super absorbent resin before the addition of the chelating compound. It is preferably in the range of 0.001 - 10 weight %, more preferably in the range of 0.005 - 5 weight %, and still more preferably in the range of 0.01 - 3 weight % based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. If this amount of addition falls short of 0.001 weight %, the effect of fulfilling the aforementioned necessary condition (3) of this invention will be small. Conversely, if the amount of addition mentioned above exceeds 10 weight %, the excess will induce no change in the effect of fulfilling the aforementioned necessary condition (3) of this invention.

[0039] Method ② "A method which consists in adding a reducing compound to the super absorbent resin after the step for polymerizing the super absorbent resin"

[0040] The concrete examples of the aforementioned reducing compound have, but are not limited to, sulfites such

as sodium sulfite and potassium sulfite; hydrogen sulfites such as sodium hydrogen sulfite and potassium hydrogen sulfite; pyrosulfites such as sodium pyrosulfite and potassium pyrosulfite; and nitriles such as potassium sulfite and sodium sulfite may be cited.

[0041] The amount of the aforementioned reducing compound to be added is preferably in the range of 0.001 - 2 weight %, more preferably in the range of 0.01 - 1 weight %, and still more preferably in the range of 0.05 - 5 weight % based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. If the aforementioned amount of addition falls short of 0.001 weight %, the effect of fulfilling the aforementioned necessary condition (3) of this invention will be small. Conversely, if this amount exceeds 2 weight %, the excess will obstruct fulfillment of the aforementioned necessary condition (2) even if fulfilling the aforementioned necessary condition (3) of this invention. Thus, the amount is preferred to be in the aforementioned range. Specifically, when the aforementioned reducing compound is used, though the super absorbent resin incurs difficulty in decomposing in sodium L-ascorbate, the super absorbent resin tends to decompose and the amount of soluble polymer tends to increase in proportion as the concentration of sodium L-ascorbate is decreased.

[0042] Method ③ "A method which consists in adding a radical chain inhibitor to the super absorbent resin after the step for polymerizing the super absorbent resin"

[0043] The preferred concrete examples of the aforementioned radical chain inhibitor have, but are not limited to, hydroquinone, p-methoxyphenol, benzoquinone, methyl hydroquinone, t-butyl hydro-quinone, pyrogallol, gallic acid, methyl gallate, ethyl gallate, propyl gallate,

tannic acids such as hydrolytic type tannins derived from gall and nutgall and condensed tannins derived from gambia and salts thereof, flavonoids such as quercetin and elagic acid and salts thereof, phenolic type compounds such as catechol and resorcin and derivatives thereof, n-nitroso-phenyl hydroxyamine ammonium salt, and amine type compounds such as thiourea.

[0044] Among other radical chain inhibitors enumerated above, pyrogallol, gallic acid, gallic esters, tannic acids, flavonoids, and thiourea may be cited as particularly advantageous examples.

[0045] The amount of the aforementioned radical chain inhibitor to be added is preferably in the range of 1 - 10 weight %, more preferably in the range of 1 - 5 weight %, and still more preferably in the range of 2 - 5 weight % based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. If the aforementioned amount of addition falls short of 1 weight %, the effect of fulfilling the aforementioned necessary condition (3) of this invention will be small. Conversely, if the amount exceeds 10 weight %, the excess will induce no change in the effect of fulfilling the aforementioned necessary condition (3) of this invention.

[0046] Method ④ "A method which consists in coating the extreme surface of the super absorbent resin with the cross-linker of a cross-linked hydrophilic polymer after the step for polymerizing the super absorbent resin"

[0047] According to the method mentioned above, the hydrate of super absorbent resin and (a) a hydrophilic polymer possessing a reactive group and (b) a cross-linking agent possessing not less than two functional groups capable of reacting with the hydrophilic polymer are added thereto in respectively prescribed amounts and mixed. In this case, the

hydrophilic polymer of (a) and the cross-linking agent of (b) may be simultaneously added or the cross-linking agent of (b) may be added after the hydrophilic polymer of (a) has been added. In this invention, the adoption of the latter
5 method proves advantageous from the standpoint of the cross-linking efficiency. Owing to this procedure, the hydrophilic polymer is enabled to coat the surface of the hydrate of super absorbent resin and part of the coating is enabled to be cross-linked with the cross-linking agent. The
10 aforementioned hydrophilic polymer possessing the reactive group does not need to be particularly restricted so long as it possesses a reactive group exhibiting a sort of chemical reactivity to the reactive group of the cross-linking agent and manifests a hydrophilic property. The polymer which can
15 be transformed to a reactive group possessing chemical reactivity after it has coated the super absorbent resin is embraced as well.

[0048] As concrete examples of the reactive group described above, amide group, hydroxyl group, amino group,
20 aldehyde group, sulfonic acid group, and carboxyl group may be cited. Among other reactive groups enumerated above, amide group, hydroxyl group, and amino group are cited more preferably. As concrete examples of the hydrophilic polymers which possess such a reactive group, polymers and copolymers
25 of nitrogen-containing vinyl monomers such as (meth)acrylamide, N,N-dimethylaminoethyl (meth)-acrylate, N,N-dimethylaminoethyl (meth)acrylate, and the products of quaternization thereof with methyl chloride, N,N-diethylaminoethyl (meth)acrylate and the products of
30 quaternization thereof with methyl chloride, vinyl pyridine, vinyl pyrrolidone, and allylamine; polymers and copolymers of hydroxyl group-containing vinyl monomers such as

poly[2-hydroxyethyl(meth)acrylate], polyethylene glycol (meth)acrylate, and polyvinyl alcohol; polymers and copolymers of sulfonic acid-containing vinyl monomers such as vinyl sulfonic acid, styrene sulfonic acid, and 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid; and the products of Hofmann's decomposition of polyethylene imine, polyacrolein, polyethylene glycol, and polyacrylamide may be cited. It is preferable to use polymers and copolymers of nitrogen-containing vinyl monomers and polyethylene imine. It is the most preferable to use polyethylene imine among other hydrophilic polymers enumerated above.

[0049] The molecular weight of the aforementioned hydrophilic polymer, but is not limited to, is preferably in the range of 500 - 500000

[0050] In the method of ④ mentioned above, though the amount of the aforementioned hydrophilic polymer to be added to the super absorbent resin may be varied in a wide range in conformity with the kind of use to be required, it is preferably in the range of 0.005 - 5 parts, more preferably in the range of 0.01 - 1 part, and particularly preferably in the range of 0.05 - 0.8 part, based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. If the amount of the aforementioned hydrophilic polymer to be added falls short of 0.005 parts, the effect of cross-linking the coating will not be fully manifested. Conversely, if the amount of the aforementioned hydrophilic polymer exceeds 5 parts, the excess will bring no discernible enhancement of the solid state properties and incur difficulty in fulfilling the [aforementioned necessary condition (1)] which is that the amount of water absorption determined by the method of centrifugal dehydration exceeds 35 g/g because of the strong cross-linked structure. Thus, this amount is preferred to

be in the aforementioned range.

[0051] A part of the coating of the hydrophilic polymer formed on the surface of the hydrate of super absorbent resin as described above make to be cross-linked with the cross-linking agent possessing not less than two functional groups which can react with the reactive group of the hydrophilic polymer. In this case, the degree of the cross-linkage of the coating (namely, the weight ratio of the hydrophilic polymer/cross-linking agent) is preferred to be properly adjusted. The reason is that the swelled gel suffers are inferior to stability over time because the coating is embrittled when the degree of cross-linkage is unduly low and adversely the function of water absorption is degraded because the surface of the super absorbent resin is strongly enveloped with the coating when the degree of cross-linkage is unduly high. As concrete examples of the functional group in the aforementioned cross-linking agent, glycidyl group, aldehyde group, and isocyanate group may be cited. In these functional groups, the glycidyl group is preferably used. The cross-linking agent contains not less than two such functional groups, which may be identical or not identical with one another. Particularly, the aforementioned cross-linking agent is preferred to be at least one kind material which is selected from the group consisting of polyglycidyl ethers, haloepoxy compounds, polyaldehydes, polyols, and polyamines. As concrete examples of polyglycidylethers, ethyleneglycoldiglycidylether (EGDG), polyethylene glycol diglycidyl ether, and polyglycerol polyglycidyl ether (PGPG) may be cited; as concrete examples of haloepoxy compounds, epichlorohydrin (ECH) and α -methyl-chlorohydrin may be cited; as concrete examples of polyaldehydes, glutar aldehyde and glyoxazol may be cited;

as concrete examples of polyols, glycerin, pentaerythritol, and ethylene glycol may be cited; and as a concrete example polyamine, ethylene diamine may be cited.

[0052] While the amount of the aforementioned
5 cross-linking agent added may depend on the kind of cross-linking agent, it is preferably in the range of 0.005 - 10 weight % and more preferably in the range of 0.005 - 1 weight %, based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. Incidentally, when the method ④ is used, the amount
10 of the cross-linking agent to be used in the aforementioned state of polymerization may be 0%.

[0053] As described above, the ratio of the
aforementioned hydrophilic polymer and the aforementioned cross-linking agent is preferred to be properly adjusted when
15 this method ④ is adopted. This ratio depends on the kinds of hydrophilic polymer and cross-linking agent to be used and the kind of cross-linking agent or the water content of the super absorbent resin. The weight ratio of hydrophilic polymer/cross-linking agent is preferably in the range of
20 0.1 - 30 more preferably in the range of 0.1 - 20 and still more preferably in the range of 0.5 - 10. If the aforementioned weight ratio exceeds 30, the excess will possibly result in blocking acquisition of a super absorbent resin excelling in the stability over time of swelled gel because the
25 cross-linkage does not proceed sufficiently and the hydrophilic polymer does not form a network structure sufficiently. Conversely, if this weight ratio falls short of 0.1, the shortage will possibly result in lowering the absorbing capacity of the resin because the cross-linkage
30 of the aforementioned hydrophilic polymer proceeds excessively.

[0054] The method for coating the surface of the hydrate

of super absorbent resin with the hydrophilic polymer possessing a reactive group does not need to be particularly restricted but may be selected from among various methods. When the super absorbent resin which is obtained by the method of reversed-phase suspension polymerization is used, for example, the hydrate of super absorbent resin whose water content in the super absorbent resin has been adjusted preferably in the range of 10 - 100 parts by weight (more preferably 20 - 50 parts by weight) based on the weight of the super absorbent resin is suspended in an organic solvent and, to the resultant suspension, the aforementioned hydrophilic polymer is added and optionally the dispersing agent for reversed-phase suspension polymerization such as, for example, ethyl cellulose, sugar ester, or sorbitan ester is added either before or after the addition of the hydrophilic polymer. Thereafter, the resultant mixture and the aforementioned cross-linking agent added thereto are together heated and allowed to react. The temperature of this heating is generally in the range of 50 - 100°C. Another method for adding the aforementioned hydrophilic polymer may consist in having the hydrophilic polymer dispersed in advance in a non-polar solvent through the medium of a dispersing agent and adding the produced dispersion to the suspension of the hydrate of super absorbent resin having the water content thereof adjusted in advance.

[0055] While the aforementioned methods ① - ④ may be used singly to fulfill the aforementioned necessary condition (3) of this invention, these methods ① - ④ may be used in combination. When the aforementioned method ② is used, however, since it poses a problem in terms of odor and stability, the super absorbent resin of this invention is preferred not to contain the aforementioned reducing agent substantially.

The term "substantially" as used herein means that the amount of the aforementioned reducing compound is not more than 0.05 weight % based on the amount of the super absorbent resin. Further, when the method ③ mentioned above is used, since this method requires the radical chain inhibitor in a large amount and poses a problem of cost as well, the solid state properties of the super absorbent resin such as the absorption speed during the initial stage of service may be possibly affected by the inhibitor being used in the large amount. Thus, the super absorbent resin of this invention is preferred not to contain the radical chain inhibitor substantially. The term "substantially" as used herein means that the amount of the radical chain inhibitor is not more than 0.05 weight % based on the amount of the super absorbent resin.

[0056] [Absorbent article] Now, the absorbent article of this invention which uses the aforementioned super absorbent resin will be described below.

[0057] The super absorbent resin of this invention is used, for example, as a water retaining agent for horticulture and a water stopping agent for civil engineering. Particularly, it is very effectively used as absorbent articles such as disposable diapers (flat type and pant type) for infants, adults, and patients with incontinence and sanitary napkins (feathered or not feathered) for women.

[0058] The absorbent article of this invention comprises a top sheet pervious to liquid, a back sheet impervious to liquid, and an absorber interposed between these two sheets. For the absorbent article, heretofore publicly known structures and various other structures are available. For the aforementioned top sheet and the aforementioned back sheet, the materials which have been heretofore used may be adopted without any special restriction.

[0059] According to the characteristic parts of the absorbent article of this invention, the absorber which is used for the absorbent article is obtained by using hydrophilic fibers as a main raw material and mixing these fibers with the super absorbent resin of this invention. As particularly preferable examples of the hydrophilic fibers, fibrillated fibers, cellulosic fibers, and fibers obtained by imparting hydrophilic property to thermoplastic fibers may be cited. Besides, all the fibers which are generally used for the absorbers of absorbent articles are usable without any particular restriction.

[0060] The mixing ratio of the aforementioned hydrophilic fibers and the aforementioned super absorbent resin in the aforementioned absorber for the absorbent article of this invention (the ratio of the aforementioned super absorbent resin to be contained) is preferably in the range of 99 - 1 part by weight to 1 - 99 parts by weight of the aforementioned hydrophilic fibers and more preferably in the range of 20 - 60 parts by weight to 80 - 40 parts by weight of the aforementioned hydrophilic fibers.

[0061]

[Examples] Now, this invention will be described more specifically below with reference to working examples and comparative examples. This invention is not limited to these examples. The testing methods carried out in these working examples and comparative examples are as follows.

[0062] [Determination of amount of water absorption in super absorbent resin by the method of centrifugal dehydration] This determination was performed by having 1 g of a given super absorbent resin swelled for 30 minutes in 150 ml of physiological saline water (9% NaCl solution, made by Ohtsuka Seiyaku K.K.), placing the swelled resin in

a pouch of nonwoven fabric, dehydrating the resin in the pouch at 143 G for 10 minutes, and measuring the total weight of the sample after the dehydration. The amount of water absorption by the method of centrifugal dehydration was determined in accordance with the following formula (1).

[0063]

[Mathematical 1]

Amount of water absorption by method of centrifugal dehydration (g/g) =

$$\frac{(I) - (II) - (III) - (IV)}{(III)} \quad (1)$$

(I): Total weight

(II): Weight of nonwoven fabric

(III): Weight of super absorbent resin

(IV): Residual amount of liquid in nonwoven fabric

[0064] [Determination of amount of soluble polymer of super absorbent resin after swelling in physiological saline water] The determination was carried out by accurately weighing out 1 g of a given super absorbent resin, having the resin swell in 150 ml of physiological saline water (9% NaCl solution, made by Ohtsuka Seiyaku K.K.) with occasional stirring, and subjecting the swelled resin to suction filtration by the use of a filter paper No. 2 (the weight of the filtrate obtained at this time labeled as A g). The amount, about 1/5 of the filtrate was weighed out (labeled as B g) and diluted with ion-exchanged water to a total volume of 100 ml. The volume, 5 ml, of the diluted solution was placed in an Erlenmeyer flask, mixed with 10 ml of 0.005 N methyl glycol chitosan solution, adjusted with aqueous ammonia to a pH value of about 11 and mixed with two or three drops of toluidine blue solution. The excess methyl glycol chitosan was titrated till the color of 0.0025 N-poly-vinyl potassium

sulfate solution changed from a blue color to a reddish purple color (a ml). Separately, a blank test was performed by the same procedure (b ml). The amount of soluble polymer (%) was determined in accordance with the following formula (2).

5 [0065]

[Mathematical 2]

Amount of soluble polymer (%) =

$$\frac{(\text{Gram equivalent of Na acrylate}) \times 1/400 (b-a) \times 100}{\text{Weight of super absorbent resin} \times B/A \times 5/100 \times 1000}$$

10

(2)

[0066] [Determination of amount of soluble polymer of super absorbent resin after swelling in physiological saline water having dissolved sodium L-ascorbate therein] The determination was performed by faithfully following the
15 aforementioned "determination of amount of soluble polymer after swelling in physiological saline water" except for using a solution formed by dissolving 0.05 weight % of sodium L-ascorbate (made by Wako Pure Chemical K.K.) in physiological saline water in the place of the physiological saline water.

20

[0067] [Determination ① of stability over time of swelled gel of super absorbent resin] The weight, 0.5g, of a given super absorbent resin was swelled with 25 g of physiological saline water containing 0.05 weight % of sodium L-ascorbate and the swelled resin was tightly sealed in a
25 screw tube and left standing at 40°C for three hours. The stability over time of the swelled gel was rated by visually observing the state of the swelled gel during the standing. Incidentally, the stability over time of the swelled gel was rated based on the fluidity, stickiness, and shape-retaining
30 property of gel on a four-point scale shown in Table 1 below. The super absorbent resins winning rating marks of not lower than ○ are suitable for use in sanitary goods and disposable

diapers.

[0068]

[Table 1]

Rating	Fluidity	Stickiness	Shape-retaining property
◎	No	No	No change
○	Slightly	Slightly	Slightly deformed
△	Yes	Yes	Partly liquefied
×	Yes	Yes	More than half in liquid state

5

[0069] [Determination ② of stability over time of swelled gal of super absorbent resin] The determination was carried out by following the same procedure except for using the urine of an adult in the place of the physiological saline water containing 0.05 weight % of sodium L-ascorbate. The urine was put to use within 30 minutes of collection. For fear of the possibility that the composition of urine might differ among individuals and induce difference in rating, the rating was performed on the basis of the lowest level of n = 3 and consequently enabled to acquire mean results of rating.

[0070] [Determination of amount of backflow of liquid in absorbent article] The determination was carried out by making a given absorbent article absorb 150 g of physiological saline water containing 0.05 weight % of sodium L-ascorbate, tightly sealing the wet absorbent article in polyethylene pack, preserving it at 40°C for six hours, pressing it under a load of 35 g/cm² for two minutes, and measuring the volume of the physiological saline water returning from the interior to the surface of the top sheet.

[0071] [Determination ③ of stability of swelled gal of

absorbent article] The determination was carried out by causing a given absorbent article to absorb 150 g of physiological saline water containing 0.05 weight % of sodium L-ascorbate, tightly sealing the wet absorbent article in a polyethylene pack, preserving it at 40°C for six hours, then visually observing the appearance of the wet gel of the super absorbent resin, and rating the condition (stability) on the four-point scale similarly to Table 1 mentioned above.

[0072] [Example 1] A four-neck flask having an inner volume of 1000 ml and provided with a stirrer, a reflux condenser, a dropping funnel, and a nitrogen gas introducing tube was charged with 400 ml of cyclohexane and 0.625 g (5 weight % based on the formed polymer) of ethyl cellulose (made by Hercules Corp. and sold under the product code of "Ethyl Cellulose N-100"), blown with nitrogen gas to expel the dissolved oxygen, and heated till 75°C. In another flask, 102.0 g of acrylic acid was diluted with 25.5 g of ion-exchanged water and, while being kept cooled from outside, neutralized with 140 g of an aqueous 30 wt% sodium hydroxide solution. Then, the resultant solution had the solution of 0.204 g (0.2% based on acrylic acid) of potassium persulfate in 7.5 g of water added thereto and dissolved therein and subsequently blown with nitrogen gas to expel the dissolved oxygen in the aqueous solution. The contents in the flask were added dropwise into the aforementioned four-neck flask over a period of one hour and left polymerizing therein. After completion of this polymerization, the formed polymer was subjected to azeotropic dehydration using a dehydrating tube till the water content of the super absorbent resin was adjusted to 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. Thereafter, the polymer and a solution of 0.04 g (0.04 wt% based on acrylic acid) of polyglycerol polyglycidyl ether

(made by Nagase Kasei Kogyo K.K. and sold under the product code "Denacole EX-512") in 4 g of water added thereto and dissolved therein were left polymerizing at 75 - 80°C for one hour. The resultant reaction product was cooled and decanted
5 to remove cyclohexane and obtain a hydrate of super absorbent resin. This hydrate of super absorbent resin (dry weight 100 g) was placed in a dual arm kneader, sprayed with 20 g (solid content based on the super absorbent resin) of an aqueous 5% monoalkyl phosphoric ester (alkyl group having a carbon
10 atom number of 16), thoroughly mixed by stirring, and then dried by heating at 80 - 100°C under a pressure of 50 Torrs to obtain a super absorbent resin composition. The composition was deprived of particles measuring not less than 850 µm before it was rated. The same procedure was performed
15 invariably in the following working examples. The results of rating are shown in Table 2.

[0073] [Examples 2 - 14] Super absorbent resin compositions were obtained by following the procedure of Example 1 while changing the kind and amount of dispersing
20 agent, the kind and amount of initiator, the amount of cross-linking agent, the water content at the time of cross-linking, and the kind and amount of additive as shown in Table 2. These super absorbent resin compositions were rated in the same manner as in Example 1. The each results
25 of rating are shown in Table 2.

[0074] [Comparative Examples 1 - 7] Super absorbent resins (Comparative Examples 1- 3) obtained by following the conditions of Example 1 ,12 and 14 respectively ,that the additive agent is not to be added, or the addition of an additive
30 agent under different condition of synthesis (Comparative Example 4 and 5) and Boids SA-20 made by Kao K.K. (Comparative Example 6) and Aqualic CAW-4 made by Nippon Shokubai K.K.

(Comparative Example 7) were rated in the same manner as in Example 1. The individual results of rating are shown in Table 3.

[0075] [Example 15] The dilute of 100 g of acrylic acid with 25 g of ion-exchanged water was neutralized with 140 g of an aqueous 30 wt% sodium hydroxide solution while being cooled from outside. Then, the product of neutralization and the solution of 0.06 g (0.06 wt% based on acrylic acid) of polyglycerol polyglycidyl ether (made by Nagase Kasei Kogyo K.K. and sold under the product code ""Denacole EX-512") in 4 g of water and the solution of 0.204 g (0.2 wt% based on acrylic acid) of potassium persulfate in 5 g of water added thereto were dissolved and blown with nitrogen gas to expel the oxygen dissolved in the aqueous solution. The contents in the flask were cast into a vat of stainless steel, subjected to standing polymerization at 80°C for five hours while being blown with nitrogen gas in a heating drier, and thereafter dried under reduced pressure. The resultant dry super absorbent resin was pulverized, placed in a dual arm kneader, sprayed with 10 g (solid content of 0.5 weight % based on the polymer) of a 5% aqueous solution of citric acid alkyl amide (alkyl group having a carbon atom number of 18), thoroughly mixed by stirring, and then dried by heating at 80 - 100°C under a pressure of 50 Torrs to obtain a super absorbent resin composition. This super absorbent resin composition was rated in the same manner as in Example 1. The results of the rating are shown in Table 4.

[0076] [Example 16] A super absorbent resin composition was obtained by following the procedure of Example 15 except for changing the amount of the cross-linking agent, polyglycerol polyglycidyl ether (made by Nagase Kasei Kogyo K.K. and sold under the product code ""Denacole EX-512"),

to 0.04 g (0.04 wt% based on acrylic acid). This super absorbent resin composition was rated in the same manner as in Example 1. The results of the rating are shown in Table 4.

5 [0077] [Comparative Examples 8 and 9] Super absorbent resin compositions were obtained by following the procedure of Example 16 except for omitting the addition of the additive agent (Comparative Example 8) or decreasing the amount of the additive agent (Comparative Example 9). These super
10 absorbent resin compositions were rated in the same manner as in Example 1. The results of the rating are shown in Table 4.

 [0078] [Example 17] A four-neck flask having an inner volume of 1000 ml and provided with a stirrer, a reflux
15 condenser, a dropping funnel, and a nitrogen gas introducing tube was charged with 400 ml of cyclohexane and 0.625 g of ethyl cellulose (made by Hercules Corp. and sold under the product code "Ethyl Cellulose N-100"), blown with nitrogen gas to expel the dissolved oxygen, and heated till 75°C. In
20 another flask, 102.0 g of acrylic acid was diluted with 25.5 g of ion-exchanged water and, while being kept cooled from outside, neutralized with 140 g of an aqueous 30 wt% sodium hydroxide solution. Then, the resultant solution had the solution of 0.153 g (0.15 wt% based on acrylic acid) of
25 potassium persulfate in 7.5 g of water added thereto and dissolved therein and subsequently blown with nitrogen gas to expel the dissolved oxygen in the aqueous solution. The contents in the flask were added dropwise into the
aforementioned four-neck flask over a period of one hour and
30 left polymerizing therein. After completion of this polymerization, the formed polymer was subjected to azeotropic dehydration using a dehydrating tube till the water

content of the super absorbent resin was adjusted to 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the super absorbent resin. The dispersion of this super absorbent resin in cyclohexane and the solution of 0.204 g (0.20 wt% based on super absorbent resin) of polyethylene imine (made by Nippon Shokubai K.K. and sold under the product code "Epomin SP-006") added 5 g of water and dissolved therein were stirred together at 75 - 80°C for 15 minutes. The product of stirring and the solution of 0.0816 g (0.08 wt% based on the super absorbent resin) of polyglycerol polyglycidyl ether (made by Nagase Kasei Kogyo K.K. and sold under the product code "Denacole EX-512") in 4 g of water added thereto and dissolved therein were left reacting at 75 - 80°C for one hour. The formed gel was fractionated and dried under a decreased pressure to obtain sodium acrylate polymer. The super absorbent resin thus obtained was rated in the same manner as in Example 1. The results of the rating are shown in Table 5.

[0079] [Examples 18 - 22] Super absorbent resins were obtained by following the procedure of Example 17 while changing the kind and amount of initiator, the kind and amount of hydrophilic polymer to be added, the amount of cross-linking agent, and the water content during the course of cross-linking as shown in Table 5. For the addition of the additive agent, the same dual kneader as used in Example 1 was adopted. The super absorbent resins thus obtained were rated in the same manner as in Example 1. The results of the rating are shown in Table 5.

[0080] [Comparative Examples 10 and 11] Super absorbent resins were obtained by changing the conditions of polymerization and omitting the addition of additive agent. These super absorbent resins were rated in the same manner as in Example 1. The results of the rating are shown in Table

5.

[0081] [Table 2]

	Conditions of polymerization						Conditions of treatment after polymerization		Solid state properties				
	Dispersing agent	Amount of dispersing agent (%)	Initiator	Amount of initiator (%)	Amount of cross-linking agent (%)	Water content during the course of cross-linking (%)	Additive agent	Amount added (%)	Amount of absorbed water determined by method of centrifugal dehydration (g/g)	Soluble content in physiological saline water (g/g)	Soluble content in L-AsNa physiological saline water (%)	Stability of swelled gel ①	Stability of swelled gel ②
Examples	1 EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	MAP	1	43	2	5	○	○
	2 EG	0.5	KPS	0.2	0.04	35	CA	0.5	43	2	2	○	○
	3 EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	β -thujaplicin	0.1	43	2	2	○	○
	4 EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	Acetylacetone	1	43	2	5	○	○
	5 EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-1	1	43	2	2	○	○
	6 EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-2	1	43	2	2	○	○
	7 EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-2	0.5	43	2	5	○	○
	8 EC	1.0	KPS	0.2	0.04	35	AGS-2	0.2	43	2	14	○	○
	9 AG	1.2	KPS	0.2	0.04	35	CA	0.5	42	4	4	○	○
	10 ES	0.5	KPS	0.2	0.04	35	CA	0.5	42	2	2	○	○
	11 EC	0.5	KPS	0.4	0.04	40	CA	0.3	38	2	2	○	○
	12 EC	0.5	V-50	0.2	0.04	40	AGS-2	1	50	2	2	○	○
	13 EC	0.5	KPS	0.1	0.08	40	CA	0.5	47	2	2	○	○
	14 EC	0.5	KPS	0.1	0.04	30	CA	0.5	54	5	5	○	○

[0082] [Table 3]

	Conditions of polymerization							Conditions of treatment after polymerization		Solid state properties				
	Dispersing agent	Amount of dispersing agent (%)	Initiator	Amount of initiator (%)	Amount of cross-linking agent (%)	Water content during the course of cross-linking (%)	Additive agent	Amount added (%)	Amount of absorbed water determined by method of centrifugal dehydration (g/g)	Soluble content in physiological saline water (g/g)	Soluble content in L-AlNa physiological saline water (%)	Stability of swelled gel ①	Stability of swelled gel ②	
Examples	1	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	-	43	2	31	Δ	Δ	
	2	EC	0.5	V-50	0.2	0.04	40	-	50	2	65	x	x	
	3	EC	0.5	V-50	0.1	0.04	30	-	54	5	72	x	x	
	4	EC	0.5	V-50	0.1	0.02	30	CA	60	22	24	Δ	Δ	
	5	EC	0.5	KPS	0.4	1.2	30	-	30	1	15	○	○	
	6	Boils SA-20 made by Kao K.K.							-	33	1	23	Δ	Δ
7	Aqualic GAW-4 made by Nippon Shokubai K.K.							-	31	3	22	Δ	Δ	

Boids SA-20 made by Kao K.K.
Aqualic GAW-4 made by Nippon Shokubai K.K.

5

[0083] [Table 4]

		Conditions of polymerization			Conditions of treatment		Solid state properties				
		Initiator	Amount of initiator (%)	Amount of cross-linking agent (%)	Additive agent	Amount added (%)	Amount of absorbed water determined by method of centrifugal dehydration (g/g)	Soluble content in physiological saline water (g/g)	Soluble content in L-AuNa physiological saline water (%)	Stability of swelled gel ①	Stability of swelled gel ②
Examples	15	KPS	0.2	0.06	CA	0.5	41	9	9	○	○
	16	KPS	0.2	0.04	CA	0.5	44	15	16	○	○
Comparative Examples	8	KPS	0.2	0.04	-	-	44	15	84	x	x
	9	KPS	0.2	0.04	CA	0.3	44	15	23	△	△

[0084] [Table 5]

		Conditions of polymerization						Conditions of treatment after polymerization		Solid state properties				
		Initiator	Amount of initiator (%)	Hydrophilic polymer	Amount of hydrophilic polymer (%)	Amount of cross-linking agent (%)	Water content during the course of cross-linking (%)	Additive agent	Amount added (%)	Amount of absorbed water determined by method of centrifugal dehydration (g/g)	Soluble content in physiological saline water (g/g)	Soluble content in L-Asna physiological saline water (%)	Stability of swollen gel ①	Stability of swollen gel ②
Example	17	KPS	0.15	PEI (600)	0.2	0.08	35	-	-	41	1	17	O	O
	18	V-50	0.15	PEI (600)	0.2	0.08	35	MAP	1	41	1	4	⊙	⊙
	19	V-50	0.15	PEI (70000)	0.2	0.08	35	-	-	42	2	9	O	O
	20	V-50	0.15	PA1Am (10000)	0.15	0.08	40	-	-	38	2	14	O	O
	21	KPS	0.10	PEI (70000)	0.2	0.08	40	AGS-2	0.5	43	2	2	⊙	⊙
	22	KPS	0.10	PEI (70000)	0.2	0.08	40	AGS-2	1.0	55	3	3	⊙	⊙
Comparative Examples	10	KPS	0.15	PEI (70000)	0.2	0.04	35	-	-	46	4	25	Δ	Δ
	11	KPS	0.10	PEI (70000)	0.2	0.08	40	-	-	55	3	65	x	x

[0085] Note 1) Dispersing agent

EC: Ethyl cellulose N-100 made by Hercules Corp.

AG: Dodecyl glycoside (Degree of condensation of sugar 25)

5 ES: Polyoxyethylene alkyl ether sulfate made by Kao K.K. and sold under the product code "Emal E-27C (27% aqueous solution), the amount added indicated in Example as reduced to aqueous solution.

Note 2) Initiator

10 KPS: Potassium persulfate

V-50: 2,2'-Azobis(2-amidinopropane) hydrochloride made by Wako Pure Chemical K.K.

Note 3) Hydrophilic polymer

15 PEI(600): Polyethylene imine made by Nippon Shokubai K.K. and sold under the product code "Epomin SP-006"

PEI (7000): Polyethylene imine made by Nippon Shokubai K.K. and sold under the product code "Epomin SP-1000"

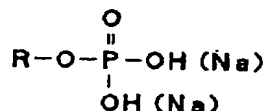
PAIAm (10000): Polyallyl amine made by Nitto Boseki K.K. and sold under the product code "PAA-L"

20 Note 4) Additive agent

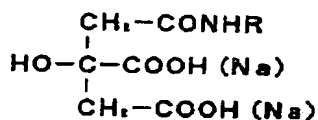
[0086]

[Chemical 1]

MAP; Monoalkyl phosphoric ester (C 18)

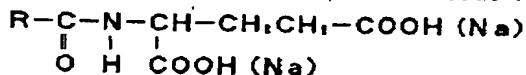


CA; Citric acid alkyl amide (C 18)



5

AGS-1; N-acylated sodium glutamate
(Cured tallow), made by Ajinomoto and
sold under the product code HS-11"



AGS-2: -Acylated sodium glutamate (coconut oil/cured tallow),
made by Ajinomoto and sold under the product code "GS-11"

[0087] [Examples 23 and 24] A pulp sheet measuring 300
10 mm (width) × 410 mm (length) × 5 mm (thickness) was obtained
by laminating pulp till a basis weight of 200 g/m. On the
surface of the central part of the produced pulp sheet, the
super absorbent resins obtained in Example 2 and Example 12
were severally sprayed uniformly in a stated amount till an
15 area of 150 mm (width) × 410 mm (length). Then, the bilaterally
opposite edge parts (each having an area of 75 mm (width)
× 410 mm (length)) of the sheet were folded back toward the
inner side (on the aforementioned central part sprayed with
the super absorbent resin) and mutually overlapped till
20 alignment with the bilaterally opposite edges to obtain an
absorber having the super absorbent resin interposed in the

aforementioned pulp sheet. An absorbent article (disposable diaper) of this invention was obtained by interposing the produced absorber between one polyethylene sheet as a back sheet and one nonwoven fabric of polypropylene as a top sheet.

5 The absorbent article produced as described above was tested for the amount of backflow and the stability of the swelled gel. The results of the test are shown in Table 6.

[0088] [Comparative Examples 12 and 13] Absorbent articles were obtained by following the procedures of Examples 10 23 and 24 except for using the super absorbent resins of Comparative Examples 2 and 5 instead. These absorbent articles were rated in the same manner as in Examples 23 and 24. The results of the rating are shown in Table 6.

[0089] [Table 8]

		Super absorbent resin used	Amount of super absorbent resin (g)	Amount of backflow (g)	Stability of swelled gel ③
Examples	23	Resin Example 2	6	0.1	◎
		Resin Example 2	7	0.1	◎
		Resin Example 2	8	0.1	◎
	24	Resin Example 12	5	0.1	◎
		Resin Example 12	6	0.1	◎
		Resin Example 12	7	0.1	◎
		Resin Example 12	8	0.1	◎
Comparative Examples	12	Resin Example 2	6	5.1	x
		Resin Example 2	7	2.1	x
		Resin Example 2	8	1.3	x
	13	Resin Example 6	6	6.2	△
		Resin Example 6	7	2.4	△
		Resin Example 6	8	0.8	△

[0090]

[Effect of the Invention] As described in detail above, the super absorbent resin of this invention excels in absorption properties and succumbs to 20 decomposition/deterioration only sparingly. It is, therefore, used particularly effectively in such absorbent articles as disposable diapers for infants, adults, and patients with incontinence and as sanitary napkins for women. It is veritably suitable for absorbers having small

thicknesses.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-337726

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. *	識別記号	FI	技術表示箇所
C08L101/14	LTB	C08L101/14	LTB

審査請求 未請求 請求項の数 6 0L (全13頁)

(21) 出願番号	特願 平7-147934	(71) 出願人	000000918
(22) 出願日	平成7年(1995)6月14日		花王株式会社
			東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
		(72) 発明者	細川 泰徳
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72) 発明者	神館 隆史
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(72) 発明者	花田 洋子
			和歌山県和歌山市湊1334 花王株式会社研究所内
		(74) 代理人	弁理士 羽鳥 修 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂及び吸収性物品

(57) 【要約】

【目的】 体液（尿、経血、汗等）の吸収物性に優れるだけでなく、体液を吸収した状態でも分解・劣化しにくい吸収性物品の薄型化に極めて適した高吸水性樹脂及びこれを使用する吸収性物品の提供。

【構成】 本発明の高吸水性樹脂は、下記要件（1）～（3）を具備することを特徴とする。

（1）生理食塩水中30分膨潤後の遠心脱水法による吸水量が35g/g以上である。

（2）生理食塩水中15時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して20重量%以下である。

（3）L-アスコルビン酸ナトリウムを0.05重量%溶解させた生理食塩水中15時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して20重量%以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記要件 (1) ~ (3) を具備することを特徴とする高吸水性樹脂。

(1) 生理食塩水中 30 分膨潤後の遠心脱水法による吸水量が 35 g/g 以上である。

(2) 生理食塩水中 15 時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して 20 重量%以下である。

(3) L-アスコルビン酸ナトリウムを 0.05 重量%溶解させた生理食塩水中 15 時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して 20 重量%以下である。 10

【請求項 2】 上記要件 (1) に代えて下記要件

(1)' を具備する請求項 1 記載の高吸水性樹脂。

(1)' 生理食塩水中 30 分膨潤後の遠心脱水法による吸水量が 40 g/g 以上である。

【請求項 3】 上記要件 (2) 及び (3) に代えて下記要件 (2)' 及び (3)' をそれぞれ具備する請求項 1 又は 2 記載の高吸水性樹脂。

(2)' 生理食塩水中 15 時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して 10 重量%以下である。

(3)' L-アスコルビン酸ナトリウムを 0.05 重量%溶解させた生理食塩水中 15 時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して 10 重量%以下である。 20

【請求項 4】 還元性化合物を実質的に含有しない請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の高吸水性樹脂。

【請求項 5】 ラジカル連鎖禁止剤を実質的に含有しない請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の高吸水性樹脂。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の高吸水性樹脂を使用する吸収性物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸水性樹脂に関するものであり、特に、幼児用、大人用若しくは失禁者用の使い捨ておむつ又は婦人用の生理用ナプキン等の吸収性物品に好適な高吸水性樹脂に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、体液（尿、経血、汗等）の吸収性に優れるだけでなく、体液を吸収した状態でも分解・劣化しにくい、吸収性物品の薄型化に極めて適した高吸水性樹脂に関し、さらにはこの樹脂を使用する吸収性物品に関する。 30

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】幼児用、大人用若しくは失禁者用の使い捨ておむつ又は婦人用の生理用ナプキン等の吸収性物品における吸収体としては、近年、綿、パルプ、紙等の繊維質材料に高吸水性樹脂を複合化したものが用いられている。

【0003】また、最近では、使いやすさ、携帯性、物流の効率化等の観点から、幼児用、大人用及び失禁者用使い捨ておむつ並びに生理用ナプキン等の吸収性物品は、薄型化が進められており、そのためには吸収体をコンパ 50

クト化する必要がある。吸収体をコンパクト化するためには、パルプの使用量を減らし、高吸水性樹脂の含有割合を増やすことが好ましく、そのような吸収性物品も数多く上市されている。しかし、さらなるコンパクト化を目指す場合、あるいは吸収体の低コスト化を目指す場合、高吸水性樹脂の使用量を少しでも減らすことが好ましい。高吸水性樹脂の使用量を減らしても吸収体の性能を高レベルに保つためには、高吸水性樹脂の単位重量あたりの飽和吸水量、遠心脱水後の吸水量を増大させる必要がある。

【0004】高吸水性樹脂の飽和吸水量、遠心脱水後の吸水量を増大させる処方としては、一般的には架橋剤量を低減させることが考えられる。しかしながら、架橋剤量を必要以上に低減すると、体液が高吸水性樹脂と接してその樹脂の劣化、分解が起こった場合、高吸水性樹脂の体液保持能力が低下してしまうという問題があった。

【0005】従って、本発明の目的は、体液（尿、経血、汗等）の吸収性に優れるだけでなく、体液を吸収した状態でも分解・劣化しにくい吸収性物品の薄型化に極めて適した高吸水性樹脂及びこれを使用する吸収性物品を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の要件を具備する高吸水性樹脂、及びこれを使用する吸収性物品が、上記目的を達成し得ることを見出した結果、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、下記要件 (1) ~ (3) を具備することを特徴とする高吸水性樹脂を提供するものである。 40

(1) 生理食塩水中 30 分膨潤後の遠心脱水法による吸水量が 35 g/g 以上である。

(2) 生理食塩水中 15 時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して 20 重量%以下である。

(3) L-アスコルビン酸ナトリウムを 0.05 重量%溶解させた生理食塩水中 15 時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して 20 重量%以下である。

【0008】さらに、本発明は、かかる高吸水性樹脂を使用する吸収性物品を提供するものである。

【0009】以下、本発明の高吸水性樹脂及び吸収性物品についてそれぞれ詳細に説明する。

【0010】〔高吸水性樹脂〕まず、本発明の高吸水性樹脂について説明する。本発明の高吸水性樹脂は、上述の通り、上記要件 (1) ~ (3) を具備するが、好ましくは上記要件 (1) に代えて下記要件 (1)' を具備する。

(1)' 生理食塩水中 30 分膨潤後の遠心脱水法による吸水量が 40 g/g 以上である。

【0011】更に好ましくは、本発明の高吸水性樹脂は、上記要件 (1) 又は (1)' を具備することに加

え、上記要件(2)及び(3)に代えて、下記要件

(2)'及び(3)'をそれぞれ具備する。

(2)'生理食塩水中15時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して10重量%以下である。

(3)'L-アスコルビン酸ナトリウムを0.05重量%溶解させた生理食塩水中15時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して10重量%以下である。

【0012】上記要件(1)～(3)についてそれぞれ説明すると、まず、上記要件(1)は、生理食塩水中30分膨潤後の遠心脱水法による吸水量が35g/g以上であることである。従来、幼児用、大人用若しくは失禁者用使い捨ておむつ又は生理用ナプキン等の吸収性物品における吸収体に用いられる高吸水性樹脂は、一般的に遠心脱水法による吸水量が30g/gあるいはそれ以下のものが多い。しかしながら、遠心脱水法による吸水量が35g/g未満の値を有する吸水性樹脂を使用した吸収性物品では、本発明が所望する水準の薄型化を達成することができない。従って、本発明においては、上記遠心脱水法による吸水量を35g/g以上とした。

【0013】次に、上記要件(2)は、生理食塩水中15時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して20重量%以下であることである。該可溶分ポリマー量が20重量%を超える高吸水性樹脂が生理用ナプキン等の吸収性物品中に存在すると、吸水時にべとつきが生じ、液保持性が不十分となる。従って、本発明においては、上記可溶分ポリマー量を高吸水性樹脂量に対して20重量%以下とした。

【0014】上記要件(3)は、L-アスコルビン酸ナトリウムを0.05重量%溶解させた生理食塩水中15時間膨潤後の可溶分ポリマー量が高吸水性樹脂量に対して20重量%以下であることである。該可溶分ポリマー量が20重量%を超えると、該高吸水性樹脂を使用する吸収性物品を実際に使用した場合、該高吸水性樹脂が体液を吸収したとき、経時的に劣化、分解する傾向となる。従って、本発明においては、上記可溶分ポリマー量を高吸水性樹脂量に対して20重量%以下とした。

【0015】本発明の高吸水性樹脂の基本構造については特に制限はなく、例えば、ポリアクリル酸塩架橋体、ポリ(ビニルアルコール/アクリル酸塩)共重合体架橋体、澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体の架橋体、及びポリビニルアルコール-ポリ無水マレイン酸塩グラフト共重合体架橋体のようなカルボキシル基又はその塩を有する高分子化合物の部分架橋体や、カルボキシメチルセルロース塩架橋体のような多糖類の部分架橋体が挙げられる。特に吸水の性能の点からは、ポリアクリル酸塩架橋体又は澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体の架橋体を用いることが好ましく、特にポリアクリル酸塩架橋体を用いることが好ましい。通常、これらの重合体及び共重合体に含まれるカルボキシル基は、好ましくは40

～90モル%、更に好ましくは50～90モル%は、その水素原子がアルカリ金属で置換された状態にある。なお、これらの高吸水性樹脂は、各々単独で使用してもよく、または2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0016】その構成単位にカルボキシル基及び/又はカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂としては、一般に、水溶性ビニルモノマー、例えば、アクリル酸又はアクリル酸アルカリ金属塩の重合体又は共重合体であり、ポリアクリル酸及びその塩並びにポリメタクリル酸及びその塩を例示することが出来る。ポリアクリル酸塩や、ポリメタクリル酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩を好ましく用いることができる。また、アクリル酸又はメタクリル酸にマレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート又はスチレンスルホン酸等のモノマーを高吸水性樹脂の性能を低下させない範囲で共重合せしめた共重合体も、本発明に好ましく使用し得る。アクリル酸重合体を中和してその塩にする場合には、アクリル酸重合体の中和度が、上述の通り40～90モル%であることが好ましく、更に50～90モル%であることが吸水物性及びコストの点から好ましい。

【0017】上記水溶性ビニルモノマー等は、これを水溶液にして重合に供することが好ましい。その場合、該水溶液の濃度は25～70重量%であることが好ましく、35～65重量%であることが更に好ましく、40～60重量%であることが一層好ましい。上記濃度が25重量%に満たないと、本発明の上記要件(1)である遠心脱水法による吸水量が35g/g以上であることを容易に達成し得るものの、生理食塩水中膨潤後の可溶分ポリマー量が増大してしまう場合があり、一方、上記濃度が70重量%を超えると上記水溶性ビニルモノマーが析出しやすくなる場合があるので上記範囲内とすることが好ましい。

【0018】また、本発明の高吸水性樹脂が上記要件(1)及び(2)を具備する為には、高吸水性樹脂製造の際の開始剤の種類及び量、架橋剤の種類、量及び添加時期も重要な因子となる。以下、これらについて詳述する。

【0019】上記重合開始剤としては、一般にラジカル開始剤が用いられる。かかるラジカル開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシドなどのケトンパーオキシド；ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルキシルパーオキシドなどのジアルキルパーオキシド；tert-ブチルパーアセテート、tert-ブチルパーイソブチレート、tert-ブチルピバレートなどのアルキルパーエステル；tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類；過酸化水

素、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；過塩素酸カリウム、過塩素酸ナトリウムなどの過塩素酸塩；塩素酸カリ、臭素酸カリなどのハロゲン酸塩；2-（カルバモイルアゾ）-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン）ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス（N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン）、4, 4'-アゾビス（4-シアノペンタノイツクアシッド）、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）、（1-フェニルエチル）アゾジフェニルメタン、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4'-トリメチルペンタン）、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロパン）などのアゾ化合物を挙げることができる。これらのラジカル開始剤は、単独で使用してもよく又は二種以上の混合物として用いてもよい。更には亜硫酸塩、これらのラジカル開始剤をL-アスコルビン酸や第一鉄塩等の還元剤を組合せて、レドックス開始剤系としても用いることができる。

【0020】これらの重合開始剤のなかでも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩；及び2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリドを用いることが特に好ましい。上記重合開始剤の添加量は、該重合開始剤の種類によっても異なるが、概ね上記水溶性ビニルモノマーに対して、好ましくは0.01～1重量%であり、更に好ましくは0.02～0.6重量%であり、一層好ましくは0.03～0.4重量%である。上記添加量が0.01重量%に満たないと、残存未反応モノマーが増えてしまい、一方、上記添加量が1重量%を超えると、本発明の上記要件（1）の遠心脱水法による吸水量が35g/g以上であることを達成しにくくなるので上記範囲内とすることが好ましい。また、上記重合開始剤の中でも、特に過酸化物及び過硫酸塩を用いる場合には、架橋反応も伴い、添加量が多いと架橋反応が進みすぎ、上記要件（1）の遠心脱水法による吸水量が35g/g以上であることは達成できない。従って、過酸化物及び過硫酸塩を用いる場合には、その添加量を水溶性ビニルモノマーに対して0.03～0.4重量%と少量にすることが好ましい。なお、上記重合開始剤の反応系への添加方法に特に制限はないが、一般には上記水溶性ビニルモノマーの水溶液に予め上記重合開始剤を添加することが好ましい。

【0021】本発明の高吸水性樹脂を製造するに際しては、重合前、重合時又は重合後に、公知の架橋剤を反応系に添加することができる。以下、かかる架橋剤につい

て説明する。

【0022】上記架橋剤としては、例えば、N, N'-ジアリルアクリルアミド、ジアリルアミン、ジアリルメタクリルアミン、ジアリルフタレート、ジアリルマレート、ジアリルテレフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルフォスフェートなどのポリアリル化合物；ジビニルベンゼン、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、グリセリントリメタクリレートなどのポリビニル化合物；エチレングリコールグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセリンポリグリシジルエーテルなどのポリグリシジルエーテル；エピクロルヒドリン、 α -メチルクロルヒドリンなどのハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキサールなどのポリアルデヒド；グリセリンなどのポリオール；エチレンジアミンなどのポリアミン；2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどのヒドロキシビニル化合物；カルシウム、マグネシウム、亜鉛及びアルミニウムなどの多価イオンを生じ得る無機金属塩及び有機金属塩などを挙げることができる。上記架橋剤の添加量は、最終生成ポリマーの所望の性状に従い適宜調整し得るが、通常生成ポリマーに対して好ましくは0.001～1重量%の範囲になる様に添加し、さらに好ましくは、0.005～0.5重量%の範囲になる様に添加することが好ましく、一層好ましくは、0.01～0.2重量%の範囲になる様に添加する。本発明の上記要件

（1）の遠心脱水法による吸水量が35g/g以上であることを達成するには、遠心脱水法による吸水量が30g/g以下である吸水性樹脂と比較して、上記架橋剤の添加量を低減する必要があり、本発明の場合、上記範囲内が好ましく用いられる。更に、上記添加量が0.001重量%に満たないと、生理食塩水中膨潤後の可溶分ポリマー量が増えてしまい、本発明の上記要件（2）を満たさなくなる。一方、上記添加量が1重量%を超えると、遠心脱水法による吸水量が35g/g未満になることが多く、本発明の上記要件（1）を満たさなくなるので上記範囲内とすることが好ましい。

【0023】また、上記架橋剤の中でも、ポリビニル化合物以外の架橋剤を使用する場合には、重合後に架橋することができる。その場合、重合後に生成ポリマー中の含水率を制御し、架橋剤を添加することが好ましい。架橋剤を添加する際のポリマー中含水率によっても、遠心脱水法による吸水量は変化するが、本発明における最適な含水率は、架橋剤との兼ね合いで決まる。即ち、遠心脱水法による吸水量が35g/g以上であることを達成するには、高含水率下では少ない架橋剤量、低含水率下では多い架橋剤量を用いることが好ましい。

【0024】本発明の高吸水性樹脂の製造方法として

は、逆相懸濁重合、水溶液重合、静置重合、噴霧重合等の公知である如何なる方法を用いてもよいが、可溶分ポリマー量を低減させるには、逆相懸濁重合が最も好ましく用いられる。

【0025】上記逆相懸濁重合について説明すると、該逆相懸濁重合における条件に特に制限はないが、好ましくは分散剤の存在下、重合に不活性な疎水性有機溶媒及び上記水溶性ビニルモノマーの水溶液を用いて行う。かかる有機溶媒及び分散剤について以下に説明する。

【0026】まず、上記有機溶媒について説明すると、上記有機溶媒は重合に不活性な疎水性有機溶媒であることが好ましい。かかる有機溶媒としては、例えば、*n*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；*n*-ブチルアルコール、*n*-アミルアルコールなどの炭素原子数 4～6 の脂肪族アルコール；メチルエチルケトンなどの脂肪族ケトン；酢酸エチルなどの脂肪族エステル類を挙げることができる。かかる有機溶媒は、単独で又は二種以上の混合物として用いることができる。かかる有機溶媒は、上記水溶性ビニルモノマーの水溶液に対して、50～500重量%の量で使用されることが好ましい。

【0027】また、上記有機溶媒を使用するに際しては、上記有機溶媒の使用量（重量）を超えない範囲において両親媒性の溶剤を加えてもよい。かかる両親媒性の溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール及び2-プロパノールなどのアルコール類；アセトンなどのケトン類；テトラヒドロフラン及びジオキサンなどのエーテル類が挙げられる。

【0028】次に、上記有機溶媒と共に用いられる上記分散剤について説明すると、上記分散剤としては、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート及びポリオキシメチレンソルビタンモノオレート等のソルビタン脂肪酸エステル；トリメチルステアリアルアンモニウムクロリド及びカルボキシメチルジメチルセチルアンモニウム等の陽イオン性及び両性の界面活性剤；ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩及びドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム塩等のアニオン性界面活性剤；アルキルグルコシド等のグリコシド化合物；エチルセルロース及びベンジルセルロース等のセルロースエーテル；セルロースアセテート、セルロースブチレート及びセルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル；マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリエチレン、マレイン化 α -オレフィン、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩及びイソプロピルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート4級塩等の高分子分散剤を挙げることができる。これらの分散剤は、単独で又は二種以上の混合物として用いることができる。

【0029】本発明の高吸水性樹脂が上記要件（1）及び（2）を具備するための主な手段については、上述の通りである。一方、本発明の高吸水性樹脂が上記要件（3）を具備するためには、いかなる方法を用いてもよいが、下記①～④の方法のうちの少なくとも1つを行うことが有効である。

【0030】方法① [高吸水性樹脂の重合工程中又は重合工程後、キレート化合物を高吸水性樹脂に添加する方法]

【0031】ここで上記キレート化合物とは、例えば、多価カルボン酸誘導体、ヒドロキシカルボン酸誘導体、イミノジ酢酸誘導体、有機酸アミド誘導体、*N*-アシル化アミノ酸誘導体、リン酸エステル誘導体、ホスホン酸誘導体及び多価ホスホン酸誘導体並びにそれらのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩等が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。

【0032】上記各種キレート化合物について更に説明すると、上記多価カルボン酸誘導体としては、アルキルマロン酸及びアルケニルマロン酸並びにそれらの塩等を挙げることができる。上記ヒドロキシカルボン酸誘導体としては、クエン酸モノアルキルエステル及びクエン酸モノアルケニルエステル並びにそれらの塩等を挙げることができる。上記イミノジ酢酸誘導体としては、*N*-アルキル-*N'*-カルボキシメチルアスパラギン酸及び*N*-アルケニル-*N'*-カルボキシメチルアスパラギン酸並びにそれらの塩等を挙げることができる。上記有機酸アミド誘導体としては、クエン酸モノアルキルアミド及びクエン酸モノアルケニルアミド並びにそれらの塩等を挙げることができる。上記*N*-アシル化アミノ酸誘導体としては、*N*-アシル化グルタミン酸及び*N*-アシル化アスパラギン酸並びにそれらの塩等を挙げることができる。上記リン酸エステル誘導体としては、モノアルキルリン酸エステル及びモノアルケニルリン酸エステル並びにそれらの塩等を挙げることができる。上記ホスホン酸誘導体としては、アルキルホスホン酸及びアルケニルホスホン酸並びにそれらの塩やフェニルホスホン酸及びその塩等を挙げることができる。そして、上記多価ホスホン酸誘導体としては、アルキレンビス（ニトリロジメチレン）テトラホスホン酸及びその塩等を挙げることができる。

【0033】更に、上記キレート化合物として、 β -ジケトン誘導体やトロポトン誘導体も好ましく用いることができる。

【0034】上記 β -ジケトン誘導体について説明すると、該 β -ジケトン誘導体としては、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、フロイルアセトン、ベンゾイルフロイルメタン、4-ヒドロキシベンゾイルアセトン、4-tert-ブチル-4'-ヒドロキシ-ジベンゾイルメタン、4-ヒドロキシベンゾイルメタン-tert-ブチルケトン、4-ヒドロキシ-

4'-ヒドロキシジベンゾイルメタン等の化合物が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。また、これらのうち、就中アセチルアセトン、4-ヒドロキシベンゾイルアセトン、4-ヒドロキシベンゾイルメタン-tert-ブチルケトンが好ましく用いられる。

【0035】また、上記トロポロン誘導体については、トロポロン、β-ツヤプリシン、γ-ツヤプリシン、β-ドラブリン及び6-イソプロピルトロポロン-4-カルボン酸メチル並びにそのナトリウム塩及びカリウム塩等が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。また、これらのうち、就中β-ツヤプリシン及びγ-ツヤプリシンが好ましく用いられる。特にβ-ツヤプリシンは養・育毛剤、歯磨、香料、外用剤、浴剤、シャンプー及びリンス等の香料として添加/使用されおり、生体的に安全な化合物であるので好ましいものである。

【0036】なお、上記トロポロン誘導体としては、合成品又は半合成品を用いても良く、或いは上記トロポロン誘導体を含む天然産のヒバ油又はヒノキ抽出油等をそのまま用いても良く又はこれらを精製して用いても良

【0037】以上の種々のキレート化合物は、各々単独で使用してもよく、又は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0038】上記キレート化合物の有効添加量は、該キレート化合物の種類、及び該キレート化合物を添加する前の高吸水性樹脂の性質によっても異なるが、高吸水性樹脂100重量部に対し概ね0.001~10重量%であることが好ましく、0.005~5重量%であることが更に好ましく、0.01~3重量%であることが一層好ましい。上記添加量が0.001%に満たないと、本発明の上記要件(3)を満たす効果は小さく、一方上記添加量が10重量%を超えても本発明の上記要件(3)を満たす効果は変わらない。

【0039】方法② [高吸水性樹脂の重合工程後、還元性化合物を高吸水性樹脂に添加する方法]

【0040】ここで上記還元性化合物としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等の亜硫酸水素塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム等のピロ亜硫酸塩；亜硝酸カリウム、亜硝酸ナトリウム等の亜硝酸塩等が挙げられるがこの限りではない。

【0041】上記還元性化合物の添加量は、高吸水性樹脂100重量部に対し好ましくは0.001~2重量%であり、更に好ましくは0.01~1重量%であり、一層好ましくは0.05~0.5重量%である。上記添加量が0.001重量%に満たないと、本発明の上記要件

(3)を満たす効果は小さく、一方、2重量%を超えて用いると本発明の上記要件(3)は満たすものの、上記要件(2)を満たさなくなるので上記範囲内とすること

が好ましい。即ち、上記還元性化合物を用いた場合、高吸水性樹脂はL-アスコルビン酸ナトリウム溶液中では分解しにくくなるが、L-アスコルビン酸ナトリウムの濃度が薄くなるにつれて（又は全く含まない場合に）、高吸水性樹脂が分解して可溶部ポリマー量が増える傾向にある。

【0042】方法③ [高吸水性樹脂の重合工程後、ラジカル連鎖禁止剤を高吸水性樹脂に添加する方法]

【0043】上記ラジカル連鎖禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ベンゾキノン、メチルハイドロキノン、t-ブチルハイドロキノン、ピロガロール、没食子酸、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸プロピル、五倍子または没食子等から得られる加水分解型タンニンやガンビア等から得られる縮合型タンニン等のタンニン酸及びその塩、リグニンスルホン酸塩、ケルセチンやエラグ酸等のフラボノイド類及びその塩、カテコール、レゾルシン等のフェノール系化合物及びその誘導体類、n-ニトロソフェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、チオ尿素等のアミン系化合物が好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0044】これらの中でも特に好ましいものとして、ピロガロール、没食子酸、没食子酸エステル、タンニン酸、フラボノイド類、チオ尿素等が挙げられる。

【0045】上記ラジカル連鎖禁止剤の添加量は、高吸水性樹脂100重量部に対し、好ましくは1~10重量%であり、更に好ましくは1~5重量%であり、一層好ましくは2~5重量%である。上記添加量が1重量%に満たないと、本発明の上記要件(3)に対する効果が小さく、一方、10重量%を超えて添加しても本発明の上記要件(3)に対する効果は変わらない。

【0046】方法④ [高吸水性樹脂の重合工程後、親水性ポリマーの架橋体で高吸水性樹脂の極表面を被覆する方法]

【0047】上記方法について詳しく説明すると、高吸水性樹脂含水物に、(a)反応性基を有する親水性ポリマー、及び(b)該反応性基を有する親水性ポリマーと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤をそれぞれ所定量添加、混合する。この場合、(a)の親水性ポリマー及び(b)の架橋剤は、同時に添加してもよく、或いは、(a)の親水性ポリマーを添加した後に(b)の架橋剤を添加してもよい。本発明においては、後者の方法を採用することが、架橋効率の点から好ましい。かかる操作によって、該高吸水性樹脂含水物の表面に該親水性ポリマーのコーティングを形成し、その一部を該架橋剤で架橋せしめる。上記反応性基を有する親水性ポリマーとしては、架橋剤の反応性基に対して何らかの化学反応性を有する反応性基を有し、且つ、親水性であれば特に制限はない。また、高吸水性樹脂にコーティングした後、化学反応性を有する反応性基に変換し得るポリマー

も含まれる。

【0048】かかる反応性基としては、アミド基、水酸基、アミノ基、アルデヒド基、スルホン酸基及びカルボキシル基等が挙げられる。特に好ましい反応性基は、アミド基、水酸基、アミノ基である。この様な反応性基を有する親水性ポリマーとしては、例えば（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びその塩化メチル 4 級化物、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びその塩化メチル 4 級化物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン及びアリルアミン等の含窒素ビニルモノマーの重合体及び共重合体；ポリ〔2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート〕、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート及びポリビニルアルコール等の含水酸基ビニルモノマーの重合体及び共重合体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸及び 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の含スルホン酸ビニルモノマーの重合体及び共重合体；並びにポリエチレンイミン、ポリアクロレイン、ポリエチレングリコール及びポリアクリルアミドのホフマン分解物等を挙げることが出来る。特に含窒素ビニルモノマーの重合体及び共重合体並びにポリエチレンイミンを用いることが好ましく、就中ポリエチレンイミンが最も好ましい。

【0049】上記親水性ポリマーの分子量は、特に制限はないが、好ましくは 500～500000 である。

【0050】上記④の方法において、高吸水性樹脂に対する上記親水性ポリマーの添加量は、要求される用途に応じて広範囲に変えることが出来るが、高吸水性樹脂 100 重量部に対して好ましくは 0.005～5 部、更に好ましくは 0.01～1 部、特に好ましくは 0.05～0.8 部となる量で添加する。上記親水性ポリマーの添加量が 0.005 部に満たない場合には、コーティングの架橋効果が十分に発揮しない。一方、上記親水性ポリマーの添加量が 5 部を超えても物性向上は認められず、更には強固な架橋構造により遠心脱水法による吸水量が 35 g/g 以上であること〔上記要件（1）〕を達成することは難しくなるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【0051】このようにして高吸水性樹脂含水物の表面に形成された該親水性ポリマーのコーティングの一部を、該親水性ポリマーの反応性基と反応し得る官能基を 2 個以上有する架橋剤によって架橋せしめる。この場合、該コーティングの架橋の程度（つまり、該親水性ポリマー／該架橋剤の重量比）を適切に調整することが好ましい。この理由は、架橋の程度が低過ぎるとコーティングが脆弱となるので膨潤ゲルの経時安定性が劣り、逆に架橋の程度が高過ぎると高吸水性樹脂の表面がコーティングによって強固に包接されるので吸水機能が低下するからである。上記架橋剤における官能基としては、例

えば、グリシジル基、アルデヒド基、イソシアナート基などを挙げることができ、特にグリシジル基が好ましい。これらの官能基は、架橋剤中に 2 個以上含まれるが、それらは同一であってもよく又は異なっているもよい。特に、上記架橋剤は、ポリグリシジルエーテル、ハロエポキシ化合物、ポリアルデヒド、ポリオール及びポリアミンから成る群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。ポリグリシジルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDG）、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル（PGPG）等を挙げることができ；ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン（ECH）及び α -メチルクロロヒドリン等を挙げることができ；ポリアルデヒドとしては、例えば、グルタルアルデヒド及びグリオキザール等を挙げることができ；ポリオールとしては、例えば、グリセリン、ペンタエリスリトール及びエチレングリコール等を挙げることができ；そしてポリアミンとしては、例えば、エチレンジアミン等を挙げることができる。

【0052】上記架橋剤の添加量は、架橋剤の種類によっても異なるが、高吸水性樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 0.005～10 重量%、更に好ましくは 0.005～1 重量%である。尚、本法④を用いる場合は、上述の重合工程で用いる架橋剤量が 0% でも差し支えない。

【0053】上述の通り、本法④を用いる場合は、上記親水性ポリマーと上記架橋剤との比率を適切に調整することが好ましい。該比率は、使用する親水性ポリマー及び架橋剤の種類、また高吸水性樹脂の含水量によって異なるが、好ましくは親水性ポリマー／架橋剤 = 0.1～30 の重量比、更に好ましくは 0.1～20 の重量比、一層好ましくは 0.5～10 の重量比の範囲である。上記重量比が 30 を超えると、架橋が十分でなく上記親水性ポリマーの網目構造が十分に形成されないの、膨潤ゲルの経時安定性に優れた高吸水性樹脂を得ることができない場合があり、一方、上記重量比が 0.1 に満たない場合には、上記親水性ポリマーの架橋が進み過ぎるので、樹脂の吸水機能が低下してしまう場合があるので上記範囲内とすることが好ましい。

【0054】反応性基を有する親水性ポリマーを高吸水性樹脂含水物の表面にコーティングする方法としては、種々の方法があるが、特に限定されるものではない。例えば逆相懸濁重合により得られた高吸水性樹脂を用いる場合には、該高吸水性樹脂の含水量が該高吸水性樹脂に対して好ましくは 10～100 重量部（更に好ましくは 20～50 重量部）の範囲となるように調整された高吸水性樹脂含水物を有機溶媒に懸濁した状態において上記親水性ポリマーを加え、また必要に応じてエチルセルロース、シュガーエステル又はソルビタンエステル等の

逆相懸濁重合用の分散剤を上記親水性ポリマーの添加前又は添加後に追加して加える。そして、その後に上記架橋剤を加え、加熱・反応させる。加熱温度は、一般に50～100℃である。また、上記親水性ポリマーの添加方法の別法としては、親水性ポリマーを分散剤を用いて非極性溶媒中に予め分散させた分散液を、含水量を調整した高吸水性樹脂含水物の懸濁液に加えてもよい。

【0055】以上の方法①～④を単独で用いることで、本発明の上記要件(3)を達成し得るが、上記方法①～④を併用しても差し支えない。しかしながら、上記方法②を用いる場合には、臭いや安定性の点で問題があり、本発明の高吸水性樹脂においては上記還元性化合物を実質的に含有しないことが望ましい。この場合において、「実質的に」とは、上記還元性化合物が、高吸水性樹脂量に対して0.05重量%以下であることを意味する。また、上記方法③を用いる場合には、ラジカル連鎖禁止剤を多量に必要とし、コストの面でも問題がある上、多量に添加するため高吸水性樹脂の初期の吸水速度等の物性に影響を受けることがある。従って、本発明の高吸水性樹脂においては、ラジカル連鎖禁止剤を実質的に含有しないことが望ましい。この場合において、「実質的に」とは、上記ラジカル連鎖禁止剤が、高吸水性樹脂量に対して0.05重量%以下であることを意味する。

【0056】〔吸収性物品〕次に、上記高吸水性樹脂を使用する、本発明の吸収性物品について説明する。

【0057】本発明の高吸水性樹脂は、例えば、園芸用の保水剤や土木用の止水剤として用いられるが、特に、幼児用、大人用若しくは失禁者用の使い捨ておむつ（フラットタイプまたはパンツタイプ）又は婦人用の生理用ナプキン（羽付又は羽なし）等の吸収性物品に非常に有効に用いられる。

【0058】本発明の吸収性物品は、液透過性のトップシートと液不透過性のバックシートと、これら両シート間に配置された吸収体を備えるものである。これらの構*

遠心脱水法による吸水量 (g/g) =

$$\frac{\{(\text{全体重量}) - (\text{不織布袋重量}) - (\text{高吸水性樹脂重量}) - (\text{不織布袋液残量})\}}{(\text{高吸水性樹脂重量})} \quad (1)$$

【0064】〔高吸水性樹脂の生理食塩水中膨潤後の可溶分ポリマー量測定〕高吸水性樹脂1gを正確に計りとり、生理食塩水(0.9%NaCl溶液、大塚製薬製)150mlで時々かきまぜながら15時間膨潤させた後、No2の濾紙を用いて吸引濾過した(そのときの濾液の重量をA gとする)。上記濾液のうち、約1/5の量を計りとり(B gとする)、イオン交換水で希釈して100mlとした。この液5mlを、100mlの三角フラスコに計りとり、0.005Nメチルグリコールキトサン溶液※

$$\text{可溶分ポリマー量 (\%)} = \frac{(\text{アクリル酸Naのグラム等量}) \times 1/400(b-a) \times 100}{\text{高吸水性樹脂重量} \times B/A \times 5/100 \times 1000} \quad (2)$$

*造は、従来公知の構造及びその他種々の構造を採用することができる。また、上記トップシート及び上記バックシートの材料等も従来用いられているものを特に制限なく用いることができる。

【0059】而して、本発明の吸収性物品の特徴部分について説明すると、該吸収性物品に用いられる吸収体は、親水性繊維を主たる材料とし、これに本発明の高吸水性樹脂を混合して得られるものである。該親水性繊維としては、解繊パルプ、セルロース系繊維、あるいは、熱可塑性繊維を親水化した繊維等が特に好ましく挙げられるが、その他に一般に吸収性物品の吸収体に用いられるものも特に制限されずに使用可能である。

【0060】本発明の吸収性物品の上記吸収体における上記親水性繊維と上記高吸水性樹脂との配合割合(上記高吸水性樹脂の含有割合)は、好ましくは上記親水性繊維1～99重量部に対して上記高吸水性樹脂が99～1重量部、更に好ましくは、上記親水性繊維80～40重量部に対して、上記高吸水性樹脂20～60重量部である。

【0061】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で行った試験方法は、次の通りである。

【0062】〔高吸水性樹脂の遠心脱水法による吸水量測定〕高吸水性樹脂1gを生理食塩水(0.9%NaCl溶液、大塚製薬製)150mlで30分間膨潤させた後、不織布袋に入れ、遠心分離機にて143G、10分間脱水し、脱水後の総重量を測定した。そして、以下の式(1)に従って、遠心脱水法による吸水量を測定した。

【0063】

【数1】

※を10ml加え、さらにアンモニア水でpHを約11に調整した後、これにトルイジンブルー溶液を2～3滴加える。過剰のメチルグリコールキトサンを0.0025N-ポリビニル硫酸カリウム溶液の色が青色から赤紫色に変化するまで滴定する(a ml)。別に同様の方法で空試験を行い(b ml)、以下の式(2)に従って、可溶分ポリマー量(%)を測定した。

【0065】

【数2】

【0066】〔高吸水性樹脂の、L-アスコルビン酸ナトリウムを溶解させた生理食塩水中膨潤後の可溶分ポリマー量の測定〕生理食塩水の代わりに、L-アスコルビン酸ナトリウム（和光純薬）を0.05重量%、生理食塩水に溶解させた溶液を用いること以外は、上記「生理食塩水中膨潤後の可溶分ポリマー量測定」と同様に測定した。

【0067】〔高吸水性樹脂の膨潤ゲルの経時安定性の測定①〕高吸水性樹脂0.5gを0.05重量%のL-アスコルビン酸ナトリウムを含有した生理食塩水25gで膨潤させ、スクリュ管内に密閉し、40℃で3時間放置した。その時の膨潤ゲルの状態を観察することにより膨潤ゲルの経時安定性を評価した。なお、膨潤ゲルの経時安定性を、ゲルの流動性、曳糸性、保型性を基準とし、以下の表1中の4段階で評価した。この評価において、○以上は生理用品、紙おむつなどに用いられる高吸水性樹脂として適する。

【0068】

【表1】

評価	流動性	曳糸性	保型性
◎	無し	無し	変化無し
○	若干有り	若干有り	若干変形
△	有り	有り	一部液状
×	有り	有り	半分以上が液状

【0069】〔高吸水性樹脂の膨潤ゲルの経時安定性の測定②〕0.05重量%のL-アスコルビン酸ナトリウムを含有した生理食塩水の代わりに、大人の尿を用いて他の条件は同様に評価した。但し、尿は採取して30分以内に使用した。また、個人によって尿の成分も異なり、評価に差が生じることを懸念し、最低n=3で評価し、平均的な評価結果を示した。

【0070】〔吸収性物品の液戻り量の測定〕0.05重量%のL-アスコルビン酸ナトリウムを含有する生理食塩水を吸収性物品に150g吸収させ、該吸収性物品をポリエチレンパックに密封して40℃で6時間保存した後、2分間、35g/cm²の荷重で加圧し、内部からトップシート表面に戻ってくる生理食塩水の量を測定した。

【0071】〔吸収性物品の膨潤ゲルの安定性の測定③〕0.05重量%のL-アスコルビン酸ナトリウムを含有する生理食塩水を吸収性物品に150g吸収させ、該吸収性物品をポリエチレンパックに密封して40℃で6時間保存した後、高吸水性樹脂の膨潤ゲルの様子を肉眼にて観察し、その状態（安定性）を上記表1と同様に4段階で評価した。

【0072】〔実施例1〕攪拌機、還流冷却器、滴下ロー、窒素ガス導入管を付した1000ml4つロフラスコにシクロヘキサン400ml、エチルセルロース（ハ

キュレス製、商品名エチルセルロースN-100)0.625g(0.5重量%対生成ポリマー)を仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。別のフラスコ中において、アクリル酸102.0gをイオン交換水25.5gで希釈し、外部より冷却しつつ、30wt%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次いで、過硫酸カリウム0.204g(0.2%対アクリル酸)を水7.5gに溶解させたものを添加溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物を上記4つロフラスコに1時間かけて滴下し、重合した。重合終了後、脱水管を用い、共沸脱水を行い、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。その後、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512)0.04g(0.04wt%対アクリル酸)を水4gに溶解・添加し、75～80℃で1時間反応させた。冷却後、シクロヘキサンをデカンテーションで除き、高吸水性樹脂含水物を得た。この高吸水性樹脂含水物（乾燥重量100g）を双腕型ニーダーに入れモノアルキリン酸エステル（アルキル基炭素原子数16）の5%水溶液を20g（固形分対高吸水性樹脂1重量%）噴霧添加し、十分攪拌混合し、次いで、80～100℃で50 Torr に加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。評価を行うに当たり、850μm以上の粒子を除いた。以下の実施例においても、同様の操作を行った。評価結果を表2に示す。

【0073】〔実施例2～14〕表2に示すように、分散剤の種類及び量、開始剤の種類及び量、架橋剤の量、架橋時の含水率、添加剤の種類及び量を変え、実施例1と同様の操作を行い、高吸水性樹脂組成物を得た。これらの高吸水性樹脂組成物について実施例1と同様に評価を行った。各々の評価結果を表2に示す。

【0074】〔比較例1～7〕実施例1、12及び14の添加剤を加えない条件で得られた高吸水性樹脂（比較例1、2及び3）、あるいは他の合成条件で得られた高吸水性樹脂（比較例4及び5）、さらに花王製ポイズSA-20（比較例6）、日本触媒製アクアリックCAW-4（比較例7）について、実施例1と同様に評価を行った。各々の評価結果を表3に示す。

【0075】〔実施例15〕アクリル酸102.0gをイオン交換水25.5gで希釈し、外部より冷却しつつ、30wt%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次いで、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512)0.06g(0.06wt%対アクリル酸)を水4gに溶解したもの、および過硫酸カリウム0.204g(0.2wt%対アクリル酸)を水7.5gに溶解させたものを添加・溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物をステ

ンレスバットの中に流し込み、加熱乾燥機の中で窒素ガスを吹き込みながら、80℃で5時間静置重合し、その後減圧乾燥した。乾燥高吸水性樹脂を粉砕した後、双腕型ニーダーに入れクエン酸アルキルアミド（アルキル基炭素原子数18）の5%水溶液を10g（固形分で対ポリマー0.5重量%）噴霧添加し、十分攪拌混合し、次いで80～100℃で50 Torrに加熱減圧下で乾燥させ、高吸水性樹脂組成物を得た。この高吸水性樹脂組成物について実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0076】〔実施例16〕架橋剤ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512）を0.04g（0.04wt%対アクリル酸）にする以外は、実施例15と同様に行い高吸水性樹脂組成物を得た。この高吸水性樹脂組成物について実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0077】〔比較例8及び9〕クエン酸アルキルアミドを添加しない（比較例8）、添加量を減らす（比較例9）以外は、実施例16と同様に行い高吸水性樹脂組成物を得た。これらの高吸水性樹脂組成物について実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表4に示す。

【0078】〔実施例17〕攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管を付した1000ml 4つ口フラスコにシクロヘキサン400ml、エチルセルローズ（ハーキュレス製、商品名エチルセルローズN-100）

0.625gを仕込み、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出し、75℃まで昇温した。別のフラスコにおいて、アクリル酸102.0gをイオン交換水25.5gで希釈し、外部より冷却しつつ、30wt%水酸化ナトリウム水溶液140gで中和した。次いで、過硫酸カリウム0.153g（0.15wt%対アクリル酸）を水 *

* 7.5gに溶解させたものを添加・溶解した後、窒素ガスを吹き込み水溶液内に残存する酸素を除去した。このフラスコ内容物を上記4つ口フラスコに1時間かけて滴下し、重合した。重合終了後、脱水管を用い、共沸脱水を行い、高吸水性樹脂の含水量を高吸水性樹脂100重量部に対して30重量部に調整した。この高吸水性樹脂を分散したシクロヘキサン中にポリエチレンイミン（日本触媒（株）製、商品名エポミンSP-006）0.204g（0.20wt%対高吸水性樹脂）を水5gに溶解・添加し、75～80℃で15分間攪拌した。ポリグリセロールポリグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名デナコールEX-512）0.0816g（0.08wt%対高吸水性樹脂）を水4gに溶解・添加し、75～80℃で1時間反応させた。生成したゲルを分別し、減圧下に乾燥することによりアクリル酸（ナトリウム）重合体を得た。この様にして得られた高吸水性樹脂について実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0079】〔実施例18～22〕表5に示すように、開始剤の種類及び量、添加する親水性ポリマーの種類及び量、架橋剤の量、架橋時の含水率を変え、更に必要に応じて種々の添加剤を添加して、実施例17と同様の操作を行い、高吸水性樹脂を得た。なお、添加剤の添加方法は実施例1と同様に双型型ニーダーを用いた。この様にして得られた高吸水性樹脂について実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0080】〔比較例10及び11〕重合条件を変え、かつ添加剤を添加しない高吸水性樹脂を得た。これらの高吸水性樹脂について実施例1と同様に評価を行った。評価結果を表5に示す。

【0081】

【表2】

		□ 合 条 件						□ 合 成 条 件		物 性				
		分 散 剤	分 散 剤 (%)	増 粘 剤	増 粘 剤 (%)	増 粘 剤 (%)	増 粘 剤 (%)	添 加 剤	添 加 剤 (%)	心 心 水 法 の 吸 水 量 (g/g)	生 産 水 中 の 可 溶 分 (g/g)	生 産 水 中 の 可 溶 分 (%)	ゲ ル の 安 定 性 ①	ゲ ル の 安 定 性 ②
変 例	1	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	EXP	1	43	2	5	○	○
	2	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	CA	0.5	43	2	2	◎	◎
	3	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	β-ブチロ	0.1	43	2	2	◎	◎
	4	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	アクリル酸	1	43	2	5	○	○
	5	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-1	1	43	2	2	◎	◎
	6	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-2	1	43	2	2	◎	◎
	7	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-2	0.5	43	2	5	○	○
	8	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	AGS-2	0.2	43	2	14	○	○
	9	AS	1.0	KPS	0.2	0.04	35	CA	0.5	42	4	4	◎	◎
	10	ES	1.2	KPS	0.2	0.04	35	CA	0.5	42	2	2	◎	◎
	11	EC	0.5	KPS	0.4	0.04	40	CA	0.3	39	2	2	◎	◎
	12	EC	0.5	V-50	0.2	0.04	40	AGS-2	1	50	2	2	◎	◎
	13	EC	0.5	KPS	0.1	0.08	40	CA	0.5	47	2	2	◎	◎
	14	EC	0.5	KPS	0.1	0.04	30	CA	0.5	54	5	5	○	○

【0082】

【表3】

		□ 合 条 件						□ 合 成 条 件		物 性				
		分 散 剤	分 散 剤 (%)	増 粘 剤	増 粘 剤 (%)	増 粘 剤 (%)	増 粘 剤 (%)	添 加 剤	添 加 剤 (%)	心 心 水 法 の 吸 水 量 (g/g)	生 産 水 中 の 可 溶 分 (g/g)	生 産 水 中 の 可 溶 分 (%)	ゲ ル の 安 定 性 ①	ゲ ル の 安 定 性 ②
比 較 例	1	EC	0.5	KPS	0.2	0.04	35	—	—	43	2	31	△	△
	2	EC	0.5	V-50	0.2	0.04	40	—	—	50	2	65	×	×
	3	EC	0.5	V-50	0.1	0.04	30	—	—	54	5	72	×	×
	4	EC	0.5	V-50	0.1	0.02	30	CA	0.5	63	22	24	△	△
	5	EC	0.5	KPS	0.4	1.2	30	—	—	39	1	15	○	○
	6	花王 花王、ボイズ SA-20								33	1	23	△	△
	7	日本 日本、アクアリック CAW-4								31	3	22	△	△

【0083】

【表4】

		合 合 条 件			合 合 条 件		物 性				
		固 始 剤	固 始 剤 (%)	固 始 剤 (%)	添 加 剤	添 加 剤 (%)	心 心 水 法 の 吸 水 (g/g)	生 産 水 中 の 可 溶 分 (g/g)	L-Asp 生 産 水 中 の 可 溶 分 (%)	ゲルの安定性 ①	ゲルの安定性 ②
変 例	15	KPS	0.2	0.03	CA	0.5	41	9	9	○	○
	16	KPS	0.2	0.04	CA	0.5	44	15	16	○	○
比 較 例	8	KPS	0.2	0.04	—	—	44	15	84	×	×
	9	KPS	0.2	0.04	CA	0.3	44	15	23	△	△

【0084】

【表5】

		重 合 条 件						重合後処理条件		物 性				
		開始剤	開始剤濃度 (%)	親水性樹脂	親水性樹脂濃度 (%)	架橋剤濃度 (%)	架橋剤の含水率 (%)	添加剤	添加量 (%)	濾心脱水法の吸水量 (g/g)	生還食加水中の可溶分 (g/g)	生還食加水中の可溶分 (%)	膨潤ゲルの安定性 ①	膨潤ゲルの安定性 ②
実施例	17	KPS	0.15	PEI (600)	0.2	0.08	35	—	—	41	1	17	○	○
	18	V-50	0.15	PEI (600)	0.2	0.08	35	MAP	1	41	1	4	⊙	⊙
	19	V-50	0.15	PEI (7万)	0.2	0.08	35	—	—	42	2	9	○	○
	20	V-50	0.15	PAIAm (1万)	0.15	0.08	40	—	—	38	2	14	○	○
	21	KPS	0.10	PEI (7万)	0.2	0.08	40	AGS-2	0.5	43	2	2	⊙	⊙
	22	KPS	0.10	PEI (7万)	0.2	0.08	40	AGS-2	1.0	55	3	3	⊙	⊙
比較例	10	KPS	0.15	PEI (7万)	0.2	0.04	35	—	—	46	4	25	△	△
	11	KPS	0.10	PEI (7万)	0.2	0.08	40	—	—	55	3	65	×	×

【0085】注1) 分散剤

EC ; ハーキュレス製、エチルセルロースN-100

AG ; ドデシルグルコシド (糖縮合度 1.25)

ES ; 花王製、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、エマルジョンE-27C (27%水溶液)、実施例の添加量は水溶液換算。

注2) 開始剤

KPS ; 過硫酸カリウム

V-50 ; 和光純薬製、2, 2'-アゾビス (2-アミノプロパン) ハイドロクロライド

* 注3) 親水性ポリマー

PEI (600) ; 日本触媒製、ポリエチレンイミン、

20 エポミンSP-006

PEI (7万) ; 日本触媒製、ポリエチレンイミン、エポミンSP-1000

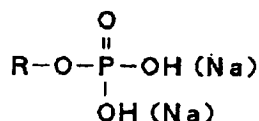
PAIAm (1万) ; 日東紡績製、ポリアリルアミンPAA-L

注4) 添加剤

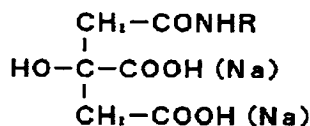
【0086】

* 【化1】

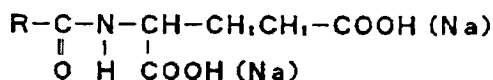
MAP ; モノアルキルリン酸エステル (C18)



CA ; クエン酸アルキルアミド (C18)



AGS-1 ; N-アシル化グルタミン酸ナトリウム (硬化牛脂) 味の素製、HS-11



AGS-2 ; N-アシル化グルタミン酸ナトリウム (やし油/硬化牛脂) 味の素製、GS-11

【0087】〔実施例23及び24〕坪量200g/m² になるようにパルプを積層して、300mm (幅) × 410mm (長さ) × 5mm (厚さ) のパルプシートを得、得られたパルプシートの中央部表面に実施例2及び12で得られた高吸水性樹脂を、それぞれ150mm (幅) × 410mm (長さ) の面積に一定量均一に散布し、次に左右

両側縁部 (それぞれ75mm (幅) × 410mm (長さ) の面積) を内側に向けて (高吸水性樹脂を散布した上記中央部上に) 折り返し、左右両側縁に互いに接するように重ね、上記高吸水性樹脂が上記パルプシートで挟持されてなる吸収体を得た。得られた吸収体をバックシートとしての1枚のポリエチレンフィルム及びトップシートと

しての1枚のポリプロピレン不織布で挟持して本発明の吸収性物品（使い捨ておむつ）を得た。このようにして得られた吸収性物品について、液戻り量及び膨潤ゲルの安定性を評価した。評価結果を表6に示す。

【0088】〔比較例12及び13〕比較例2及び5の高吸水性樹脂を使用すること以外は、実施例23及び2*

* 4と同様に行い、吸収性物品を得た。これらの吸収性物品について実施例23及び24と同様に評価を行った。評価結果を表6に示す。

【0089】

【表6】

		使用した 高吸水性樹脂	高吸水性樹脂量 (g)	液戻り量 (g)	膨潤ゲルの安定性 ③
実 施 例	23	実施例2の樹脂	6	0.1	◎
		実施例2の樹脂	7	0.1	◎
		実施例2の樹脂	8	0.1	◎
	24	実施例12の樹脂	5	0.1	◎
		実施例12の樹脂	6	0.1	◎
		実施例12の樹脂	7	0.1	◎
		実施例12の樹脂	8	0.1	◎
	比 較 例	比較例2の樹脂	6	5.1	×
		比較例2の樹脂	7	2.1	×
		比較例2の樹脂	8	1.3	×
例	13	比較例6の樹脂	6	6.2	△
		比較例6の樹脂	7	2.4	△
		比較例6の樹脂	8	0.8	△

【0090】

【発明の効果】以上、詳述した通り、本発明の高吸水性樹脂は、吸収性に優れるだけではなく、尿、経血、汗 30 用の体液を吸収した状態でも分解／劣化しにくく、幼児※

※用、大人用若しくは失禁者用の使い捨ておむつ又は婦人用の生理用ナプキン等の吸収性物品に特に有効に用いられ、しかも薄型吸収体に極めて適したものである。

フロントページの続き

(72)発明者 湊 雅則

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

★

★(72)発明者 花岡 幸司

栃木県芳賀郡市貝町赤羽2606 花王株式会
社研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)